

PCT

**ANTRAG**

**Receiving Office Request Form**

**1999/G-017 (4) pages**

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird

Internationales Aktenzeichen PCT 00 / 05879

( 26. 06. 2000 )

26 JUN 2000

Internationales Anmeldedatum

EUROPEAN PATENT OFFICE

PCT INTERNATIONAL APPLICATION

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (*falls gewünscht*)  
(max. 12 Zeichen)

1999/G017

**Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG**

Emissionsarme eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse

**Feld Nr. II ANMELDER**

Name und Anschrift: (*Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.*)

Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.: (069) 305-5792

Telefaxnr.: (069) 305-30786

Fernschreibnr.:

Ticona GmbH

An der B 43

D-65451 Kelsterbach

Deutschland

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

alle Bestimmungsstaaten

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

**Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER**

Name und Anschrift: (*Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.*)

Diese Person ist:

nur Anmelder

Anmelder und Erfinder

nur Erfinder (*Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.*)

DISCH, Stefan  
Hainerweg 24  
60599 Frankfurt  
DEUTSCHLAND

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:  Alle Bestimmungsstaaten  alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika  nur die Vereinigten Staaten von Amerika  die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

**Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT**

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als:

Anwalt

gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (*Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.*)

Telefonnr.:

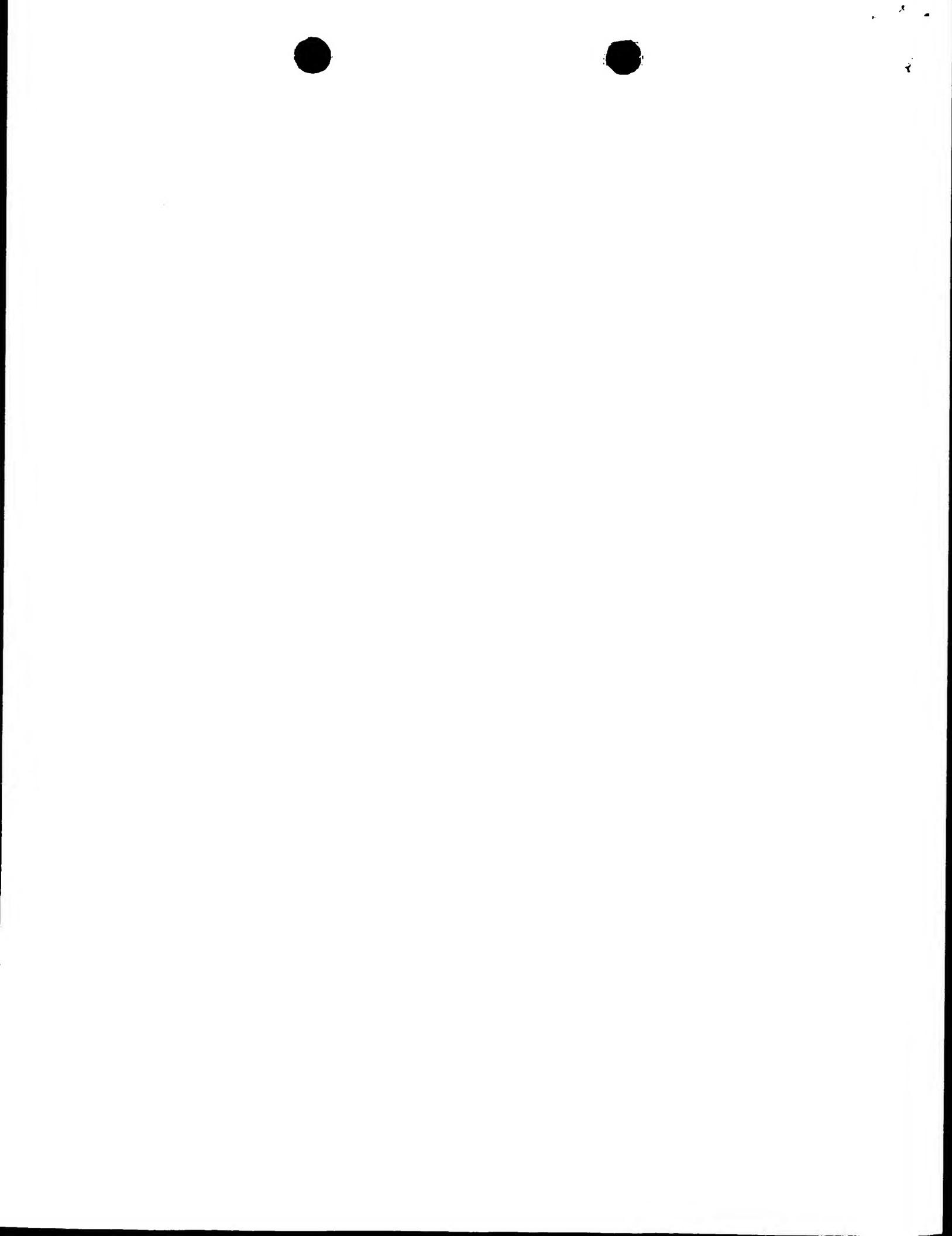
(069) 305-5792

Ticona GmbH  
Patent- und Lizenzabteilung  
Lyoner-Straße 38  
D-60528 Frankfurt am Main  
Deutschland

Telefaxnr.: (069) 305-30786

Fernschreibnr.:

Zustellschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellschrift angegeben ist.



## Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

MUECK, Karl-Friedrich  
Schnitterweg 7  
65207 WIESBADEN  
DEUTSCHLAND

Diese Person ist:

- nur Anmelder  
 Anmelder und Erfinder  
 nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):  
DESitz oder Wohnsitz (Staat):  
DE

Diese Person ist Anmelder für  Alle Bestimmungsstaaten  alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika  nur die Vereinigten Staaten von Amerika  die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

REISMANN, Lothar  
Am Pfingstbrunnen 22  
65719 Hofheim  
Deutschland

Diese Person ist:

- nur Anmelder  
 Anmelder und Erfinder  
 nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):  
DESitz oder Wohnsitz (Staat):  
DE

Diese Person ist Anmelder für  Alle Bestimmungsstaaten  alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika  nur die Vereinigten Staaten von Amerika  die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- nur Anmelder  
 Anmelder und Erfinder  
 nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für  Alle Bestimmungsstaaten  alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika  nur die Vereinigten Staaten von Amerika  die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

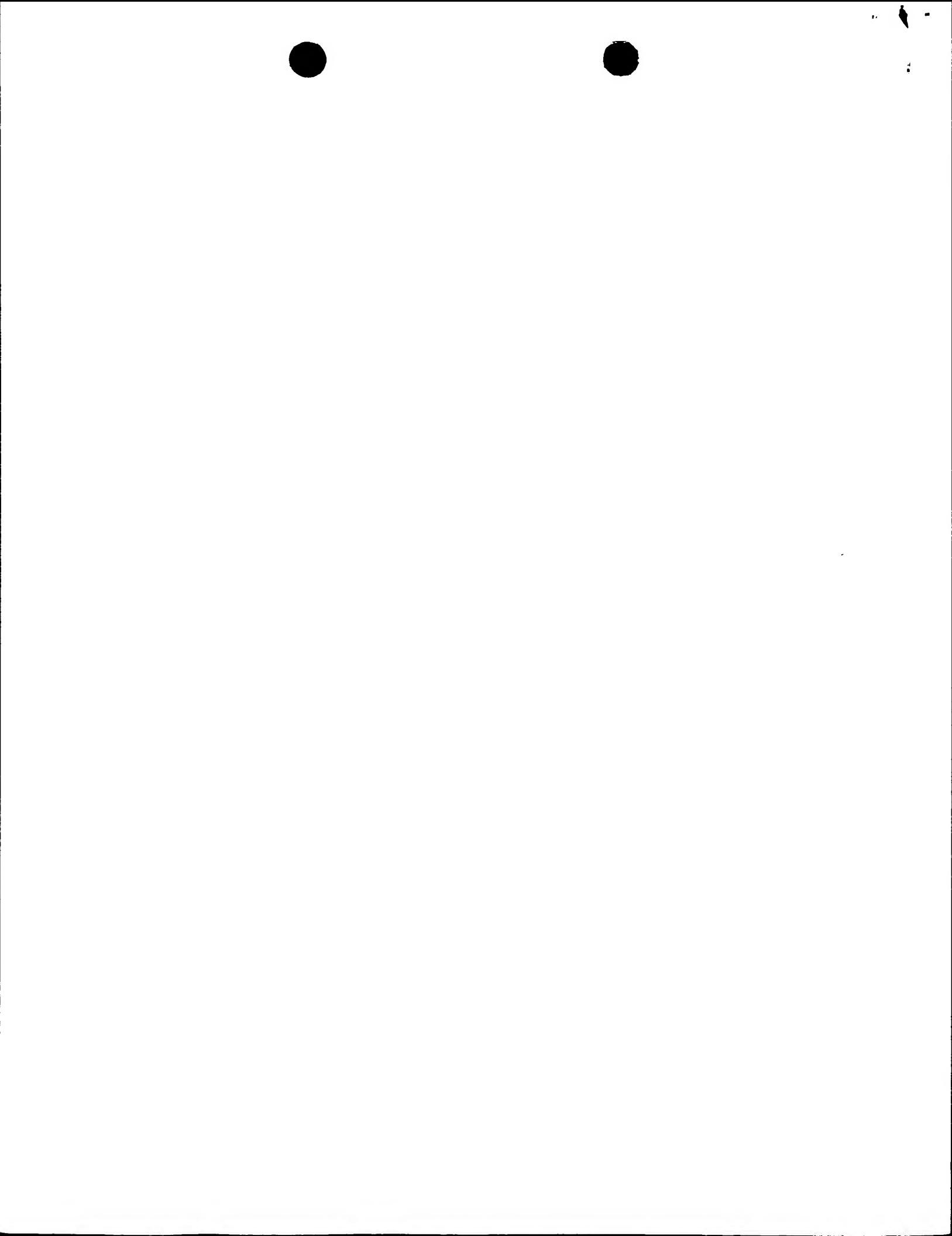
- nur Anmelder  
 Anmelder und Erfinder  
 nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für  Alle Bestimmungsstaaten  alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika  nur die Vereinigten Staaten von Amerika  die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.



**Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN**

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden)

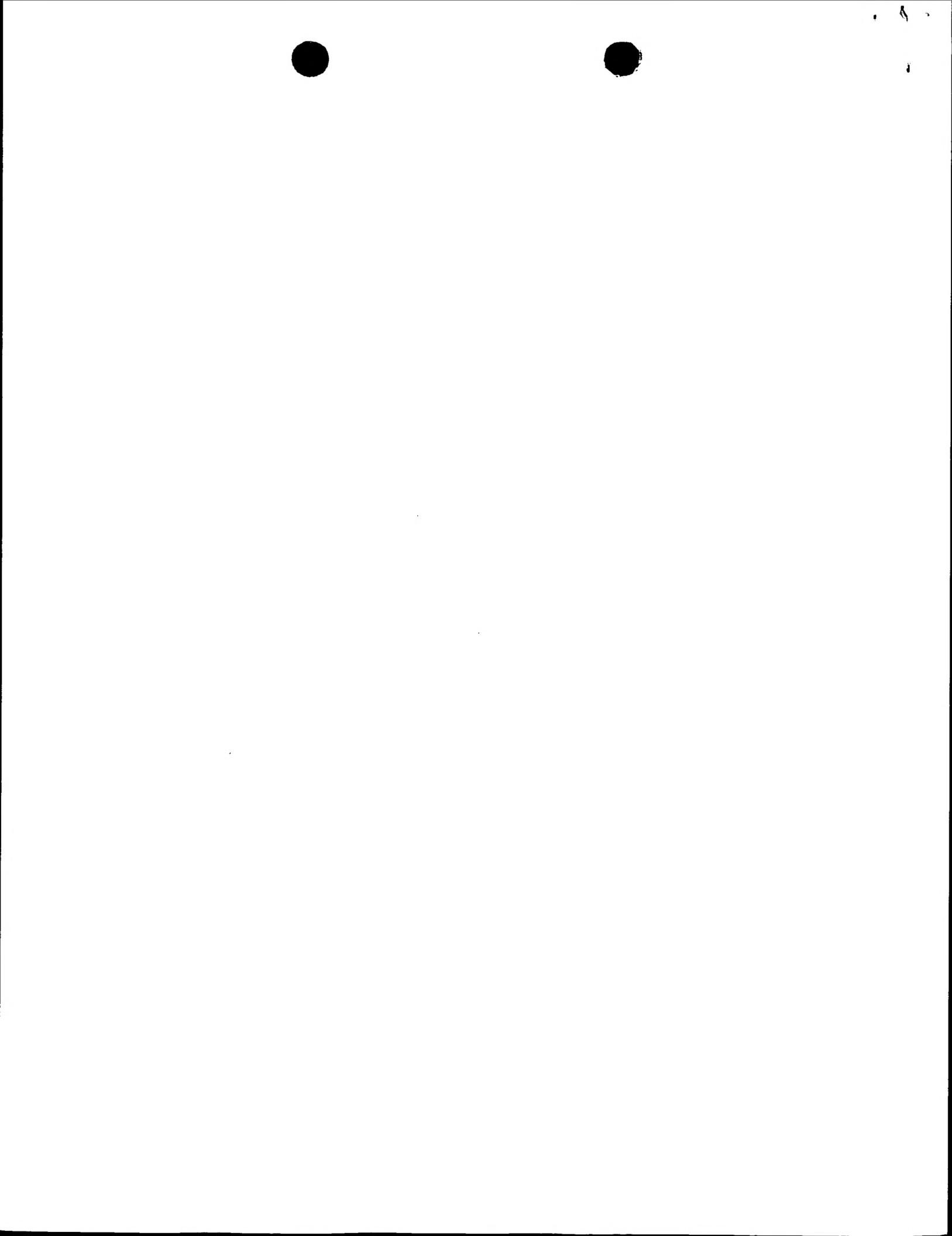
**Regionales Patent**

- AP ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, TZ Vereinigte Republik Tansania, UG Uganda, ZW Simbabwe, MZ Mosambik und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- EP Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- OA OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)

**Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):**

- |   |  |
|---|--|
| <input type="checkbox"/> AE Vereinigte Arabische Emirate .....      | <input type="checkbox"/> LR Liberia .....  |
| <input type="checkbox"/> AL Albanien .....                          | <input type="checkbox"/> LS Lesotho .....  |
| <input type="checkbox"/> AM Armenien .....                          | <input type="checkbox"/> LT Litauen .....  |
| <input type="checkbox"/> AT Österreich .....                        | <input type="checkbox"/> LU Luxemburg .....  |
| <input type="checkbox"/> AU Australien .....                        | <input type="checkbox"/> LV Lettland .....   |
| <input type="checkbox"/> AZ Aserbaidschan .....                     | <input type="checkbox"/> MA Marokko .....  |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina .....               | <input type="checkbox"/> MD Republik Moldau .....  |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados .....                          | <input type="checkbox"/> MG Madagaskar .....   |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgarien .....                         | <input type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien .....                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brasilien .....              | <input type="checkbox"/> MN Mongolei .....   |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus .....                           | <input type="checkbox"/> MW Malawi .....   |
| <input type="checkbox"/> CA Kanada .....                            | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexiko .....  |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Schweiz und Liechtenstein .....  | <input type="checkbox"/> MZ Mosambik .....   |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China .....                  | <input type="checkbox"/> NO Norwegen .....   |
| <input type="checkbox"/> CR Costa Rica .....                        | <input type="checkbox"/> NZ Neuseeland .....   |
| <input type="checkbox"/> CU Kuba .....                              | <input type="checkbox"/> PL Polen .....  |
| <input type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik .....             | <input type="checkbox"/> PT Portugal .....   |
| <input type="checkbox"/> DE Deutschland .....                       | <input type="checkbox"/> RO Rumänien .....   |
| <input type="checkbox"/> DK Dänemark .....                          | <input type="checkbox"/> RU Russische Föderation .....   |
| <input type="checkbox"/> DM Dominica .....                          | <input type="checkbox"/> SD Sudan .....  |
| <input type="checkbox"/> EE Estland .....                           | <input type="checkbox"/> SE Sweden .....   |
| <input type="checkbox"/> ES Spanien .....                           | <input type="checkbox"/> SG Singapur .....   |
| <input type="checkbox"/> FI Finland .....                           | <input type="checkbox"/> SI Slowenien .....  |
| <input type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich .....            | <input type="checkbox"/> SK Slowakei .....   |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada .....                           | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone .....   |
| <input type="checkbox"/> GE Georgien .....                          | <input type="checkbox"/> TJ Tadschikistan .....  |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana .....                             | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan .....   |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia .....                            | <input type="checkbox"/> TR Türkei .....   |
| <input type="checkbox"/> HR Kroatia .....                           | <input type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago .....  |
| <input type="checkbox"/> HU Ungarn .....                            | <input type="checkbox"/> TZ Vereinigte Republik Tansania .....   |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesien .....                        | <input type="checkbox"/> UA Ukraine .....  |
| <input type="checkbox"/> IL Israel .....                            | <input type="checkbox"/> UG Uganda .....   |
| <input type="checkbox"/> IN Indien und „Black Box“-Anmeldung .....  | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika .....  |
| <input type="checkbox"/> IS Island .....                            |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan .....                  | <input type="checkbox"/> UZ Usbekistan .....   |
| <input type="checkbox"/> KE Kenia .....                             | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam .....   |
| <input type="checkbox"/> KG Kirgisistan .....                       | <input type="checkbox"/> YU Jugoslavien .....  |
| <input type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea ..... | <input type="checkbox"/> ZA Südafrika .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea .....         | <input type="checkbox"/> ZW Simbabwe .....   |
| <input type="checkbox"/> KZ Kasachstan .....                        | Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind: |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia .....                       | <input type="checkbox"/> DZ Algerien .....   |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka .....                         | <input type="checkbox"/> AG Antigua + Barbuda .....  |

**Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen:** Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)



Weitere Prioritätsansprüche können im Zusatzfeld angegeben.

Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist der frühere Antrag eine:		
		nationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile(1) 6. August 1999 06.08.1999	19936715.943	DE		
Zeile(2)				
Zeile(3)				

Roter P

Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)  
 • Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

### Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

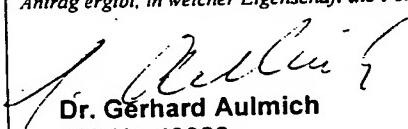
Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA) (falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchen- behörden für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an: der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden):  ISA /	Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):  Datum (Tag/Monat/Jahr): _____ Aktenzeichen: _____ Staat (oder regionales Amt): _____
--	---

### Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE

Diese internationale Anmeldung enthält die folgende Anzahl von Blättern:	Dieser internationale Antrag liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:
Antrag 4	1. <input checked="" type="checkbox"/> Blatt für die Gebührenberechnung
Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil) 11	2. <input type="checkbox"/> Gesonderte unterzeichnete Vollmacht
Ansprüche: 2	3. <input checked="" type="checkbox"/> Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):
Zusammenfassung: 1	4. <input type="checkbox"/> Begründung für das Fehlen einer Unterschrift
Zeichnungen: Sequenzprotokollteil der Beschreibung	5. <input checked="" type="checkbox"/> Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet: 6. <input type="checkbox"/> Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache: 7. <input type="checkbox"/> Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material 8. <input type="checkbox"/> Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form 9. <input type="checkbox"/> Sonstige (einzelnen aufführen):
Blattzahl insgesamt: 18	Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht wird: Deutsch
Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.):	

### Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWAHLTS

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem  
Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.



Dr. Gérhard Aulmich  
AV. Nr. 40983

Vom Anmeldeamt auszufüllen		26 JUN 2000 (26.06.00)	2. Zeichnungen <input type="checkbox"/> einge- gangen: <input type="checkbox"/> nicht ein- gegangen:
1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:		
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA/	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchengebühr aufgeschoben	

Vom Internationalen Büro auszufüllen

Datum des Eingangs des Aktenexemplars  
beim Internationalen Büro:

Siehe Anmerkungen zu diesem Antragsformular

"Express Mail" mailing label  
number ET284671900

Date of Deposit  
-FEBRUARY 05, 2002-

I hereby certify that this paper or fee is  
being deposited with the United States Postal  
Service "Express Mail Post Office to  
Assessor of Patents under 37CFR 1.10 on the  
date indicated above and is addressed to Box PCT,  
Assistant Commissioner for Patents,  
Washington, D.C. 20251

-Carrie A. McPherson-

(Typed or printed name of person mailing  
paper or fee)

(Signature of person mailing paper or fee)

*Carrie A. McPherson*

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. Februar 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/10952 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 59/04,  
C08K 3/00, C08G 2/24

[DE/DE]; Hainerweg 24, D-60599 Frankfurt (DE).  
MUECK, Karl-Friedrich [DE/DE]; Schnitterweg 7,  
D-65207 Wiesbaden (DE). REISSMANN, Lothar  
[DE/DE]; Am Pfingstbrunnen 22, D-65719 Hofheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05879

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CN, JP, KR, MX, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. Juni 2000 (26.06.2000)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(30) Angaben zur Priorität:  
199 36 715.9 6. August 1999 (06.08.1999) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): TICONA GMBH [DE/DE]; An der B 43, D-65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): DISCH, Stefan

INTERNATIONAL APPLICATION  
—with—  
Search Report

1999/G-017 (5587\*327)

"Express Mail" mailing label  
number ET284671900

Date of Deposit  
—FEBRUARY 05, 2002—

I hereby certify that this paper or fee is  
being deposited with the United States Postal  
Service at the Post Office to  
be delivered to the Post Office to  
the Patent and Trademark Office, Washington,  
D.C., and is addressed to Box PCT,  
Washington, D.C. for Patents.  
—Carrie A. McPherson—

(Typed or printed name of person mailing  
paper or fee)

*Carrie A. McPherson*  
(Signature of person mailing paper or fee)

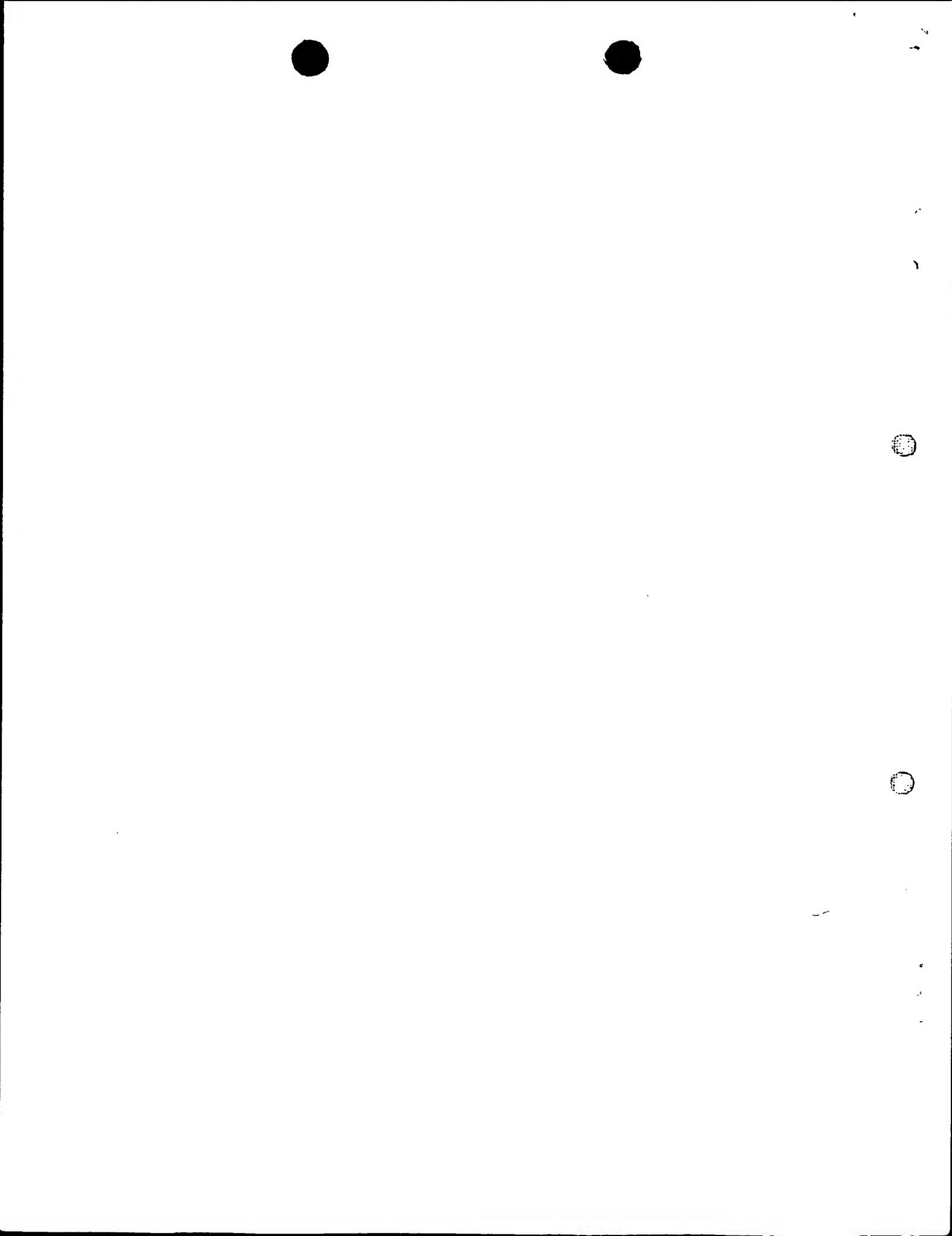
(54) Title: LOW-EMISSION COLOURED POLYOXYMETHYLENE MOULDING MATERIAL

(54) Bezeichnung: EMISSIONSARME EINGEFÄRBTEN POLYOXYMETHYLEN-FORMMASSE

(57) Abstract: The invention relates to moulding materials made of a polyacetal-copolymer. Said polyacetal-copolymer is essentially composed of oxymethylene and oxyethylene units and a strong protonic acid is used as an initiator during production. Said moulding materials are characterised by a formaldehyde emission which is less than that of a similar moulding material made of a polyacetal copolymer which is produced with a Lewis acid used as the initiator. The formaldehyde emission is typically less than 20 mg/kg, preferably less than 10 mg/kg.

(57) Zusammenfassung: Eingefärbte Formmassen aus Polyacetal-Copolymer, wobei das Polyacetal-Copolymer im wesentlichen aus Oxymethylen- und Oxyethylen-Einheiten besteht und bei der Herstellung des Polyacetal-Copolymers eine starke Protonensäure als Initiator verwendet wurde, haben eine Emission von Formaldehyd, die geringer ist als die aus einer vergleichbaren Formmasse, bei der das Polyacetal-Copolymer unter Verwendung einer Lewissäure als Initiator hergestellt wurde. Die Formaldehydemission beträgt im allgemeinen weniger als 20 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg.

**WO 01/10952 A1**



## Beschreibung

### Emissionsarme eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse

Die vorliegende Erfindung betrifft eingefärbte Polyoxymethylen-Formmassen, die zur Herstellung von emissionsarmen farbigen Formteilen verwendet werden kann.

- 5 Seit ihrer Markteinführung vor etwa 35 Jahren haben sich Polyoxyethylene (POM) als äußerst nützliche technische Werkstoffe in vielen Anwendungen durchgesetzt. Besonders als Konstruktionswerkstoff im Automobilbau und in der Elektroindustrie findet POM breite Anwendung. Beispiele hierfür sind in den anwendungstechnischen Broschüren der POM-Hersteller zu finden.
- 10 POM-Copolymere und ihre Herstellung sind bereits bekannt (Sabel et al. in Becker/Braun Hrsg., Kunststoff-Handbuch Band 3/1, München-Wien, 1992). So ist bereits bekannt, daß Trioxan unter Verwendung von kationisch aktiven Initiatoren mit zyklischen Ethern copolymerisierbar ist. Als kationisch wirkende Initiatoren werden üblicherweise Lewissäuren wie  $\text{BF}_3$ , starke Protonensäuren wie
- 15 Perfluoralkansulfonsäuren,  $\text{HClO}_4$  oder Heteropolysäuren eingesetzt. Als Comonomer wird üblicherweise Ethylenoxid oder das zyklische Formal von Ethylenglykol, Butandiol oder Diethylenglykol verwendet.

- Es ist bekannt, daß das bei der Polymerisation gebildete POM-Copolymer zur Desaktivierung des Initiators in einem protischen, flüssigen Medium suspendiert wird, wobei oft im gleichen Prozeßschritt instabile Kettenenden eliminiert werden (DE 3703790, DE 3738632, EP 0137305). Die instabilen Kettenenden können bekanntlich auch in homogener Lösung bei 120 °C bis 220 °C abgebaut werden (Kunststoff-Handbuch, p. 316). Als Lösungsmittel sind Wasser und organische Lösungsmittel, insbesondere niedere Alkohole, Trioxan oder Dioxolan, oder
- 20 Mischungen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln geeignet. Nach dem Abbau der instabilen Kettenenden wird das Polymer ausgefällt, gewaschen und getrocknet.
  - 25

Produkte aus POM-Copolymeren werden seit langem kommerziell hergestellt und

für technische Bauteile verwendet. Dabei wird von POM-Formmassen ein bestimmtes Niveau an mechanischen Eigenschaften wie Steifigkeit, Härte und Zähigkeit gefordert, das den Einsatz dieser Materialien für technische Bauteile wie Zahnräder, Hebel und viele andere erst möglich macht. Die in den Broschüren der

5 Hersteller von POM-Copolymeren veröffentlichten Werte für die Streckspannung liegen zwischen 60 und 70 N/mm<sup>2</sup>. Für den Zug-E-Modul von unmodifizierten Copolymeren findet man dort Werte zwischen 2400 und 3100 N/mm<sup>2</sup>. Für die Kerbschlagzähigkeit bei 23 °C findet man Werte zwischen 4 und 12 mJ/mm<sup>2</sup>.

Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften von POM-Formmassen besteht das  
10 Bedürfnis, für diese Materialien weitere Anwendungsfelder zu erschließen. Neben der Einhaltung des mechanischen Eigenschaftsprofils wird nun zunehmend gefordert, daß Formteile nur noch geringe Emissionen an Restmonomeren oder sonstigen flüchtigen Bestandteilen aufweisen dürfen. Die Automobilindustrie als einer der wichtigsten Märkte für Produkte aus POM hat dazu spezielle  
15 Analysenmethoden entwickelt, beispielsweise die VDA Empfehlung Nr. 275, Dokumentation Kraftfahrwesen e.V. Juli 1994.

Aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften besteht ferner das Bedürfnis, Polyoxymethylene auch für Sichtteile einzusetzen und für das Material weitere Anwendungsfelder zu erschließen. Hierfür ist es aber oft erforderlich, das Material  
20 optisch, d.h. farblich anzupassen. Zu diesem Zweck werden den POM-Formmassen Farbmittel in Form von Pigmenten oder polymerlöslichen Farbstoffen beigemischt.

Es ist nun allgemein bekannt (Damm, W. und Herrmann, E., in Gächter, Müller; Plastic Additives, 3. Ausgabe 1989, S. 730), daß gerade POM besonders schwierig einzufärben ist. Die Empfindlichkeit dieses Materials gegen Fremdstoffe, besonders  
25 wenn diese säurehaltig sind oder saure Gruppen aufweisen, was bei Farbmitteln oft der Fall ist, führt dazu, daß bei der Verarbeitung Materialabbau mit nachfolgender Formaldehydfreisetzung auftreten kann, was die unbeschränkte Einsetzbarkeit des Materials stark beeinträchtigt. Aus den genannten Gründen kann bisher nur eine begrenzte Anzahl von Farbmitteln zur Einfärbung von POM verwendet werden, ohne  
30 daß eine Beeinträchtigung der Produkt- und Materialeigenschaften erfolgt. Um den

Materialabbau in eingefärbten POM-Formmassen zu unterdrücken, werden im allgemeinen Stabilisatoren zugesetzt. Aber auch der Zusatz an Stabilisatoren konnte bislang dem Mangel der hohen Emission nicht abhelfen. Zudem führen viele Stabilisatoren zu einer Beeinträchtigung anderer geforderter Materialeigenschaften,

- 5 beispielsweise zur Veränderung des mechanisches Eigenschaftsprofil, zur Bildung von Formbelag, Beeinträchtigung der Heißlichtheit, oder zu inhomogener Farbmittelverteilung.

Es wird seit langem versucht, diese Nachteile zu umgehen.

- In JP 08208946 wird zu einer pigmentierten Polyacetal-Formmasse Dicyandiamid  
10 als Stabilisator zugegeben. Dadurch wird erreicht, daß der Formaldehyd-Geruch beim Spritzgießen ohne Verlust der physikalischen Eigenschaften verringert wird; allerdings ist bekannt, daß Dicyandiamid zur Formbelagsbildung neigt.

- In JP-04077528 wird die Verwendung von POM als Trägermaterial für Pigmente beschrieben. Hier werden dem Gemisch zusätzlich noch Polyamid 6 und  
15 Borsäureester als Dispergiermittel beigemischt. In KR-9308188 ist der Einsatz von POM als Carrier für Leitfähigkeitsruß beschrieben.

- Obwohl die Verwendung von POM als Trägermaterial für Pigmente wie oben angegeben bereits bekannt ist, wurde bislang dem bestehenden Mangel der chemischen Instabilität und nachfolgenden Formaldehydabspaltung bei der  
20 Verarbeitung und aus Formteilen bei gleichzeitigem Erhalt des geforderten Eigenschaftsprofils nur unzureichend abgeholfen.

- Es waren daher eingefärbte POM-Formmassen zu entwickeln, in denen die bislang beobachtete Formaldehydemission wesentlich vermindert ist, wobei die bekannten vorteilhaften Eigenschaften von POM nicht beeinträchtigt sind.  
25 Die Aufgabe wird insbesondere dadurch gelöst, daß als Basismaterial für die eingefärbte POM-Formmasse ein Polyacetal-Copolymer verwendet wird, das durch Anwendung einer Protonensäure zur Initiierung der Polymerisation hergestellt wird.

Die Erfindung betrifft daher eine eingefärbte Formmasse aus Polyacetal-Copolymer, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacetal-Copolymer im wesentlichen aus Oxymethylen- und Oxyethyleneinheiten besteht, bei der Herstellung des Polyacetal-Copolymers eine starke Protonensäure als Initiator verwendet wurde und die

- 5 Emission von Formaldehyd aus der eingefärbten Formmasse geringer ist als aus einer Formmasse bei der das Polyacetal-Copolymer unter Verwendung einer Lewissäure als Initiator hergestellt wurde.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Verringerung der Formaldehydemission eingefärbter Formmassen aus Polyacetal-Copolymer,

- 10 dadurch gekennzeichnet, daß Farbstoffe ausgewählt aus Weiß-, Schwarz- und Farbpigmenten einem Polyacetal-Copolymer zugesetzt werden, das im wesentlichen aus Oxymethylen- und Oxyethyleneinheiten besteht, wobei zur Herstellung des Polyacetal-Copolymers als Initiator eine starke Protonensäure verwendet wurde sowie die Verwendung der erfindungsgemäß eingefärbten Formmasse zur  
15 Herstellung von Formteilen mit einer Formaldehydemission von weniger als 20 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg.

Es wurde gefunden, daß eingefärbte Formmassen aus POM-Copolymeren, die unter Verwendung starker Protonensäuren zur Initiierung der Polymerisation hergestellt wurden, überraschenderweise weit geringere Emissionen aufweisen als solche, die  
20 unter Verwendung von Lewis-Säuren als Initiatoren hergestellt wurden.

Die als Basismaterial für die eingefärbten POM-Formmassen verwendeten POM-Copolymere weisen im wesentlichen Oxymethylen- und Oxyethyleneinheiten in der Polymerkette auf. Der Anteil der Oxyethyleneinheiten an den Struktureinheiten der Polymerkette beträgt 0,1 bis 10 mol-%, vorzugsweise 1,0 bis 2,5 mol-%. Der  
25 Schmelzindex MFI, gemessen nach ISO 1133 bei 190 °C und 2.16 kg Auflagegewicht, beträgt 1 bis 75 g/10 min, bevorzugt 13 bis 50 g/10 min und besonders bevorzugt von 25 bis 35 g/10 min. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts bestimmt durch GPC liegt beträgt mindestens 5000 g/mol und höchstens 100000 g/mol.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden POM-Copolymere erfolgt über eine Mischung aus Trioxan und einem zyklischen Ether oder zyklischen Acetal, vorzugsweise Dioxolan oder Ethylenoxid, der ein Dialkylformal, vorzugsweise Methylal, zur Einstellung des Molekulargewichts zugesetzt ist. Die zugesetzte 5 Menge an Dialkylformal beträgt 3,4 bis 34 mmol bezogen auf die gesamte Monomermischung. Dem Reaktionsgemisch wird eine starke Protonensäure, insbesondere ausgewählt aus Heteropolysäuren, Perchlorsäure und Perfluoralkansulfonsäuren oder deren Derivate zur Initiierung der Polymerisation hinzugefügt. Dabei sind Perfluoralkansulfonsäuren, insbesondere 10 Trifluormethansulfonsäure bevorzugt. Die Initiatormenge beträgt im allgemeinen 0,01 bis 1,0 ppm bezogen auf die gesamte Monomermischung. Vorzugsweise werden 0,03 bis 0,4 ppm, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,2 ppm an Initiator verwendet. Es ist vorteilhaft, den Initiator mit einem inerten Lösungsmittel und/oder dem als Kettenüberträger verwendeten Dialkylformal und/oder dem Comonomer zu 15 vermischen und mit dieser Mischung die Polymerisation zu initiieren.

Das bei der Polymerisation gewonnene POM-Copolymer wird nach den bekannten Verfahren von instabilen Endgruppen befreit, gewaschen und getrocknet.

Die erfindungsgemäßen eingefärbten POM-Formmassen werden hergestellt, indem man das POM-Copolymer mit Farbmitteln und den gewünschten Stabilisatoren 20 vermischt und die Mischung anschließend granuliert.

Die erfindungsgemäßen eingefärbten POM-Formmassen enthalten vorteilhaft 90 bis 99,8 Gew.-% POM-Copolymer, das mit einer starken Protonensäure oder deren Derivat als Initiator hergestellt wurde, 0,1 bis 3,0 Gew.-% Farbmittel und 0,1 bis 10 Gew.-% ausgewählte Stabilisatoren und Hilfsstoffe. Bei Bedarf können der 25 Formmasse zudem auch Verstärkungs- und Füllstoffe beigemengt werden.

Als Stabilisatoren und Hilfsstoffe können die in POM üblichen Zuschlagsstoffe wie Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Entformungshilfen, Säurefänger, stickstoffhaltige Costabilisatoren und Nukleierungsmittel entweder einzeln oder als Gemisch enthalten sein.

Als Farbmittel können beliebige anorganische Pigmente wie Titandioxid, Ultramarinblau, Kobaltblau und andere, organische Pigmente und Farben wie Phthalocyanine, Anthrachinone und andere, oder Ruß entweder einzeln oder als Gemisch oder zusammen mit polymerlöslichen Farbstoffen eingesetzt werden.

- 5    Überraschend zeigt sich nämlich, daß durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung der eingefärbten Polyacetal-Formmasse die Auswahl der Farbmittel nicht mehr auf die herkömmlichen besonders für Polyacetal, d.h. POM geeigneten Farbmittel beschränkt ist.

Die erfindungsgemäßen eingefärbten POM-Formmassen verfügen über eine  
10 wesentlich verminderte Emission. So beträgt die Formaldehydemission, gemessen  
an Platten der Wandstärke 1 mm nach 24 h Lagerdauer nach VDA 275 im  
allgemeinen weniger als 20 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg. Einige in  
POM-Copolymeren üblicherweise verwendete Stabilisatoren wie stickstoffhaltige  
Costabilisatoren und Säurefänger beeinflussen die Formaldehydemission. Bei  
15 gleicher Stabilisierung weisen die erfindungsgemäßen eingefärbten POM-  
Formmassen wesentlich geringere Emissionswerte auf als der Stand der Technik.  
Daher kann bei den erfindungsgemäßen eingefärbten POM-Formmassen die  
Zugabe von Stabilisatoren deutlich reduziert und somit Kosten gespart werden.

Unter Umständen kann es außerdem vorteilhaft sein, die Farbstoffe vor der  
20 Vermischung mit dem Polyacetal-Copolymer mit einem Überzug zu versehen, der 3  
Gew.-% oder mehr, bezogen auf die Menge des Pigments, eines Alkalimetalsalzes  
einer Fettsäure mit mindestens 12, vorzugsweise 12 bis 30 Kohlenstoffatomen  
enthält, beispielsweise ein Natrium- oder Kaliumstearat. Auf diese Weise kann die  
Emissionsneigung von eingefärbten Polyacetal-Copolymeren weiter vermindert  
25 werden.

Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen  
entsprechen den üblichen Anforderungen an POM-Handelsprodukte, so daß die für  
POM üblichen Anwendungsfelder und Verarbeitungstechniken ohne Einschränkung  
genutzt werden können.

- Besondere Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Formmassen sind Innenausstattungen und Verkleidungen von Verkehrsmitteln wie Automobile, Flugzeuge etc., Haushaltswaren, Spielzeugartikel, Babyartikel sowie elektronische und elektrotechnische Bauteile und Geräte. Besonders geeignet sind die
- 5 erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von emissionsarmen Apparaturen und Instrumenten, oder Teilen davon, für medizinische Anwendungen.

### Beispiele

In den anschließenden Beispielen wurden die Materialeigenschaften nach folgenden Methoden bestimmt:

- 10 Schmelzindex (MFI) nach ISO 1133 bei 190 °C und 2,16 kg Auflagegewicht;  
Zug-E-Modul nach ISO 527  
Streckspannung nach ISO 527  
Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179  
Formaldehydemission: Aus den eingefärbten POM-Formmassen werden Platten der  
15 Wandstärke 1 mm gefertigt. Nach einer Lagerdauer von 24 h wurde die  
Formaldehydemission aus den Platten nach VDA 275 ermittelt (VDA Empfehlung Nr.  
275, Dokumentation Kraftfahrwesen e.V. Juli 1994).  
Die Ergebnisse der Materialprüfung der folgenden Beispiele sind in Tabelle 1  
zusammengefaßt.
- 20 In den Beispielen wurden folgende Pigmentmischungen verwendet:  
Pigmentmischung (1): bestehend aus 53 Gew.-% Titandioxid, 39 Gew.-%  
Renolschwarz, 6,3 Gew.-% Titanorange und 1,7 Gew.-% Ekea Rot.  
Pigmentmischung (2): bestehend aus: 39,3 Gew.-% Manganviolett VM 40, 4,4 %  
Titandioxid, 54,7 % Elfenbeinschwarz 64, 1,6 % Ultramarinblau 53
- 25 Erfindungsgemäßes POM-Copolymer

In einem Batch-Reaktor wurden bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von ca. 1 bar 96,6 Gew.-% Trioxan, 3,4 Gew.-% Dioxolan und 1000 ppm Methylal vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden 0,2 ppm Trifluormethansulfonsäure gelöst in 500 ppm Methylal hinzugegeben. Die Mengenangaben sind auf die gesamte

5 Monomermischung bezogen. Nach einer Induktionszeit von 30 Sekunden begann die Polymerisationsreaktion. Das gebildete Rohpolymer wurde in einer Wasser/Triethylamin-Mischung suspendiert und danach bei 170 °C in einer Wasser/Methanol (10/90) Mischung hydrolysiert. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel das Polymer als feines Pulver aus. Das Polymer wurde

10 abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

#### Vergleichs-POM-Copolymer

Entsprechend den Reaktionsbedingungen in Beispiel 1 wurden 96,6 Gew.-% Trioxan, 3,4 Gew.-% Dioxolan und 800 ppm Methylal vorgelegt. Zu dieser Mischung

15 wurden 30 ppm  $\text{BF}_3$ , bezogen auf die gesamte Monomermischung, hinzugegeben. Die Polymerisationsreaktion setzte nach einer Induktionszeit von 20 s ein. Das Polymer wurde entsprechend dem erfindungsgemäßen Basismaterial aufgearbeitet.

#### Beispiel 1

20 Das erfindungsgemäße POM-Copolymer wurde mit 1 Gew.-% Pigmentmischung 1 und mit 0,1 Gew.-% Licowax C (Hersteller: Clariant AG), 0,1 Gew.-% Calciumcitrat und 0,1 Gew.-% Irganox 1010 vermischt. Aus der Mischung wurde Granulat hergestellt, aus dem im Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die Bestimmung des Zug-E-Moduls, der Streckspannung und der Kerbschlagzähigkeit sowie die Platten

25 zur Ermittlung der Formaldehydemission geformt wurden.

#### Beispiel 1a

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß das erfindungsgemäße POM-Copolymer mit dem Anhydrid der Trifluormethansulfonsäure initiiert wurde.

30 Vergleichsbeispiel 1  
Das Vergleichs-POM-Copolymer wurde mit 1 Gew.-% Pigmentmischung 1 und mit Antioxidans, Säurefänger und Additiven entsprechend ihren Anteilen im Beispiel 1

vermischt. Aus der Mischung wurde Granulat hergestellt, aus dem im Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die Bestimmung des Zug-E-Moduls, der Streckspannung und der Kerbschlagzähigkeit sowie die Platten zur Ermittlung der Formaldehydemission geformt wurden.

5

#### Beispiel 2

Das erfindungsgemäße POM-Copolymer wurde mit 1 Gew.-% Pigmentmischung 2 und mit 0,1 Gew.-% Licowax C, 0,1 Gew.-% Calciumcitrat und 0,1 Gew.-% Irganox 1010 vermischt. Aus der Mischung wurde Granulat hergestellt, aus dem im Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die Bestimmung des Zug-E-Moduls, der Streckspannung und der Kerbschlagzähigkeit sowie die Platten zur Ermittlung der Formaldehydemission geformt wurden.

10

#### Vergleichsbeispiel 2

15 Das Vergleichs-POM-Copolymer wurde mit 1 Gew.-% Pigmentmischung 2 und mit Antioxidans, Säurefänger und Additiven entsprechend ihren Anteilen im Beispiel 2 vermischt. Aus der Mischung wurde Granulat hergestellt, aus dem im Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die Bestimmung des Zug-E-Moduls, der Streckspannung und der Kerbschlagzähigkeit sowie die Platten zur Ermittlung der

20 Formaldehydemission geformt wurden.

#### Beispiel 3

Das erfindungsgemäße POM-Copolymer wurde mit 1 Gew.-% Pigmentmischung 1 und mit 0,1 Gew.-% Licowax C und 0,1 Gew.-% Melamin vermischt. Aus der

25 Mischung wurde Granulat hergestellt, aus dem im Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die Bestimmung des Zug-E-Moduls, der Streckspannung und der Kerbschlagzähigkeit sowie die Platten zur Ermittlung der Formaldehydemission geformt wurden.

#### Vergleichsbeispiel 3

30 Das Vergleichs-POM-Copolymer wurde mit 1 Gew.-% Pigmentmischung 1 und mit Additiven entsprechend ihren Anteilen im Beispiel 3 vermischt. Aus der Mischung wurde Granulat hergestellt, aus dem im Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die

Bestimmung des Zug-E-Moduls, der Streckspannung und der Kerbschlagzähigkeit sowie die Platten zur Ermittlung der Formaldehydemission geformt wurden.

<b>Tabelle 1</b>	Schmelzindex g/10 min	Zug-E-Modul N/mm <sup>2</sup>	Streckspannung N/mm <sup>2</sup>	Kerbschlagzähigkeit mJ/mm <sup>2</sup>	VDA 275*
POM-Copolymer erfindungsgemäß	27	-	-	-	-
Vergleichs-POM-Copolymer	27	-	-	-	-
Beispiel 1	25	2800	64	7	17
Beispiel 1a	26	2750	66	6,5	15
Vergleichs-beispiel 1	24	2920	66	6,5	43
Beispiel 2	26	2770	64	7,5	15
Vergleichs-beispiel 2	27	2890	65	7	63
Beispiel 3	23	2770	64	7	8,5
Vergleichs-beispiel 3	24	2900	66	6,5	24

\* Formaldehydemission nach VDA 275

## Patentansprüche

1. Eingefärbte Formmasse aus Polyacetal-Copolymer, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacetal-Copolymer im wesentlichen aus Oxymethylen- und  
5 Oxyethylenenheiten besteht, bei der Herstellung des Polyacetal-Copolymers starke Protonensäure und/oder Derivat einer starken Protonensäure als Initiator verwendet wurden und die Emission von Formaldehyd aus der eingefärbten Formmasse geringer ist als aus einer Formmasse bei der das Polyacetal-Copolymer unter Verwendung einer Lewissäure als Initiator hergestellt wurde.  
10
2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 3,0 Gew.-% Farbstoffe ausgewählt aus Weiß-, Schwarz- und Farbpigmenten enthält.
3. Formmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstoffe einen  
15 Überzug eines Alkalimetallsalzes einer Fettsäure mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen tragen.
4. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacetal-Copolymer 0,1 bis 10 mol-%, vorzugsweise 1,0 bis 2,5 mol-%  
20 Oxyethylenenheiten enthält.
5. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Formaldehydemission bestimmt an Probekörpern nach VDA 275 maximal 60%, vorzugsweise weniger als 50% der Formaldehydemission einer  
25 eingefärbten Formmasse beträgt, bei der das Polyacetal-Copolymer mit  $\text{BF}_3$  als Initiator hergestellt wurde.
6. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Formaldehydemission bestimmt an Probekörpern nach VDA 275 maximal 20 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg beträgt.  
30
7. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß

sie 0,1 bis 10 Gew.-% Stabilisatoren und Hilfsstoffe enthält.

8. Verfahren zur Verringerung der Formaldehydemission eingefärbter Formmassen aus Polyacetal-Copolymer, dadurch gekennzeichnet, daß Farbstoffe ausgewählt aus Weiß-, Schwarz- und Farbpigmenten einem Polyacetal-Copolymer zugesetzt werden, das im wesentlichen aus Oxymethylen- und Oxyethyleneinheiten besteht, wobei zur Herstellung des Polyacetal-Copolymers als Initiator eine starke Protonensäure ausgewählt aus Heteropolysäuren, Perchlorsäure und Perfluoralkansulfonsäuren oder deren Derivat verwendet wurde.

- 5  
10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator in einem Lösemittel gelöst zugegeben wird.

10. Verwendung einer eingefärbten Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Formteilen mit einer Formaldehydemission von weniger als 15 20 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No  
PCT/ 00/05879

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08L59/04 C08K3/00 C08G2/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08L C08K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 638 599 A (HOECHST AG) 15 February 1995 (1995-02-15) page 2, line 53-56; claims 1,11 ----	1-7,10
X	DE 198 03 227 A (TICONA GMBH) 29 July 1999 (1999-07-29) claims 1-7; examples 1-4 -----	1-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2000

Date of mailing of the international search report

03/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No	PCT/EP 00/05879
----------------------	-----------------

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0638599	A 15-02-1995	DE BR CA CN DE ES JP US	4327245 A 9403237 A 2130030 A 1102417 A 59408901 D 2141180 T 7090037 A 5608030 A	16-02-1995 11-04-1995 14-02-1995 10-05-1995 16-12-1999 16-03-2000 04-04-1995 04-03-1997
DE 19803227	A 29-07-1999	AU WO	2621599 A 9937709 A	09-08-1999 29-07-1999

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau

(43) International publication date  
15 February 2001 (15.02.2001)

WIPO

PCT

(10) International publication number  
WO 01/10952 A1

(51) International patent classification<sup>7</sup>: C08L 59/04, Hainerweg 24, D-60599 Frankfurt (DE). MUECK, Karl-Friedrich [DE/DE]; Schnitterweg 7, D-65207 Wiesbaden (DE). REISSMANN, Lothar [DE/DE]; Am Pfingstbrunnen 22, D-65719 Hofheim (DE).  
C08K 3/00, C08G 2/24

(21) International application number: PCT/EP00/05879 (81) Designated states (national): BR, CN, JP, KR, MX, US.

(22) International filing date: 26 June 2000 (26.06.2000) (84) Designated states (regional): European Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(25) Language of filing: German

(26) Language of publication: German

(30) Data relating to the priority:  
199 36 715.9 6 August 1999 (06.08.1999) DE Published:  
With the International Search Report.

(71) Applicant (for all designated States except US): TICONA GMBH [DE/DE]; An der B 43, D-65451 Kelsterbach (DE).

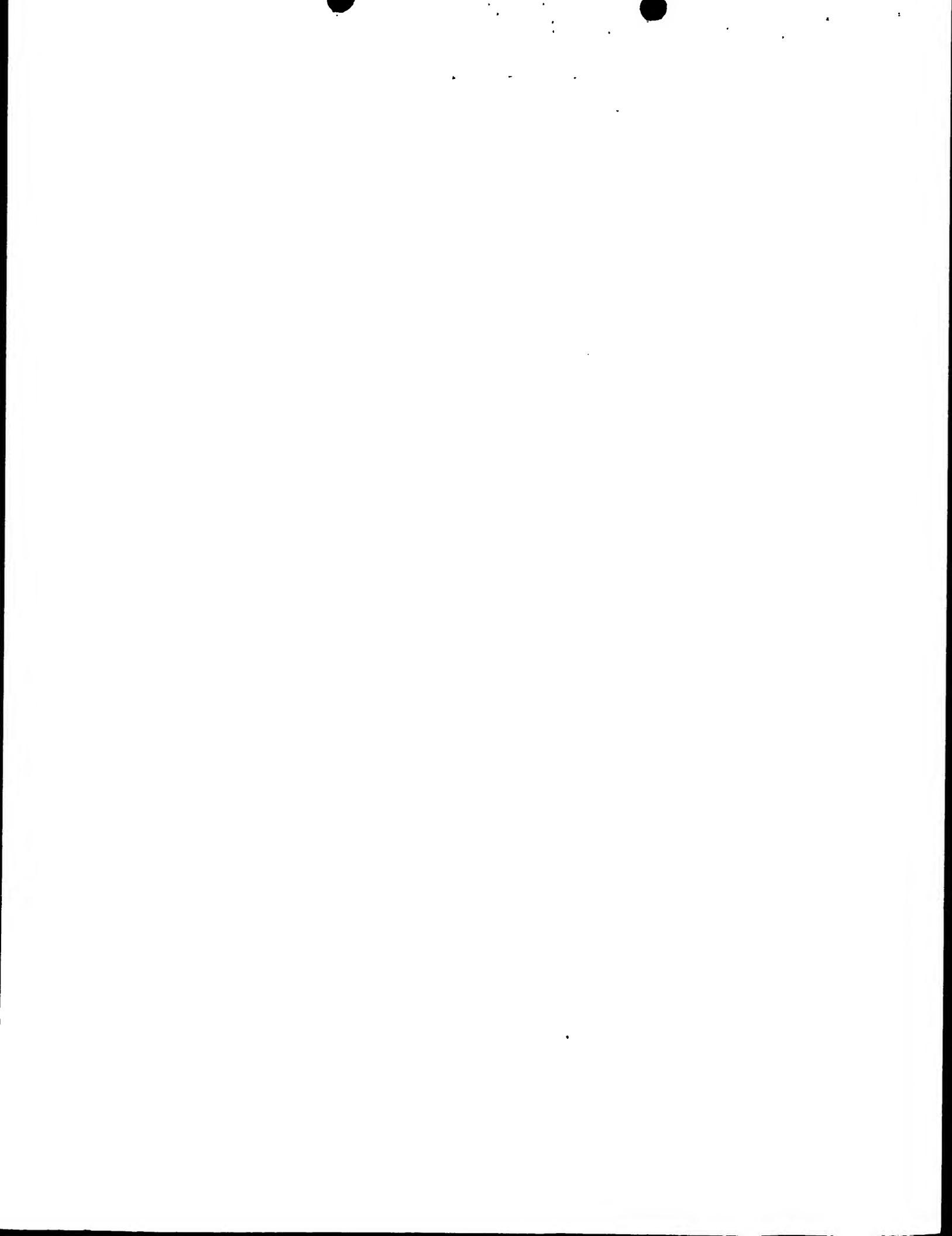
(72) Inventors; and  
(75) Inventors/Applicants (US only): DISCH, Stefan [DE/DE];

For an explanation of the two-letter codes and the other abbreviations, reference is made to the explanations ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") at the beginning of each regular edition of the PCT Gazette

(54) Title: LOW-EMISSION COLOURED POLYOXYMETHYLENE MOULDING MATERIAL

(54) Bezeichnung: EMISSIONSARME EINGEFÄRBTEN POLYOXYMETHYLEN-FORMMASSE

WO 01/10952 A1  
(57) Abstract: The invention relates to moulding materials made of a polyacetal-copolymer. Said polyacetal-copolymer is essentially composed of oxymethylene and oxyethylene units and a strong protonic acid is used as an initiator during production. Said moulding materials are characterised by a formaldehyde emission which is less than that of a similar moulding material made of a polyacetal copolymer which is produced with a Lewis acid used as the initiator. The formaldehyde emission is typically less than 20 mg/kg, preferably less than 10 mg/kg.  
(57) Zusammenfassung: Eingefärbte Formmassen aus Polyacetal-Copolymer, wobei das Polyacetal-Copolymer im wesentlichen aus Oxymethylen- und Oxyethylen-Einheiten besteht und bei der Herstellung des Polyacetal-Copolymers eine starke Protonensäure, als Initiator verwendet wurde, haben eine Emission von Formaldehyd, die geringer ist als die aus einer vergleichbaren Formmasse, bei der das Polyacetal-Copolymer unter Verwendung einer Lewissäure als Initiator hergestellt wurde. Die Formaldehydemission beträgt im allgemeinen weniger als 20 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg.



## Description

## Low-emission colored polyoxymethylene molding composition

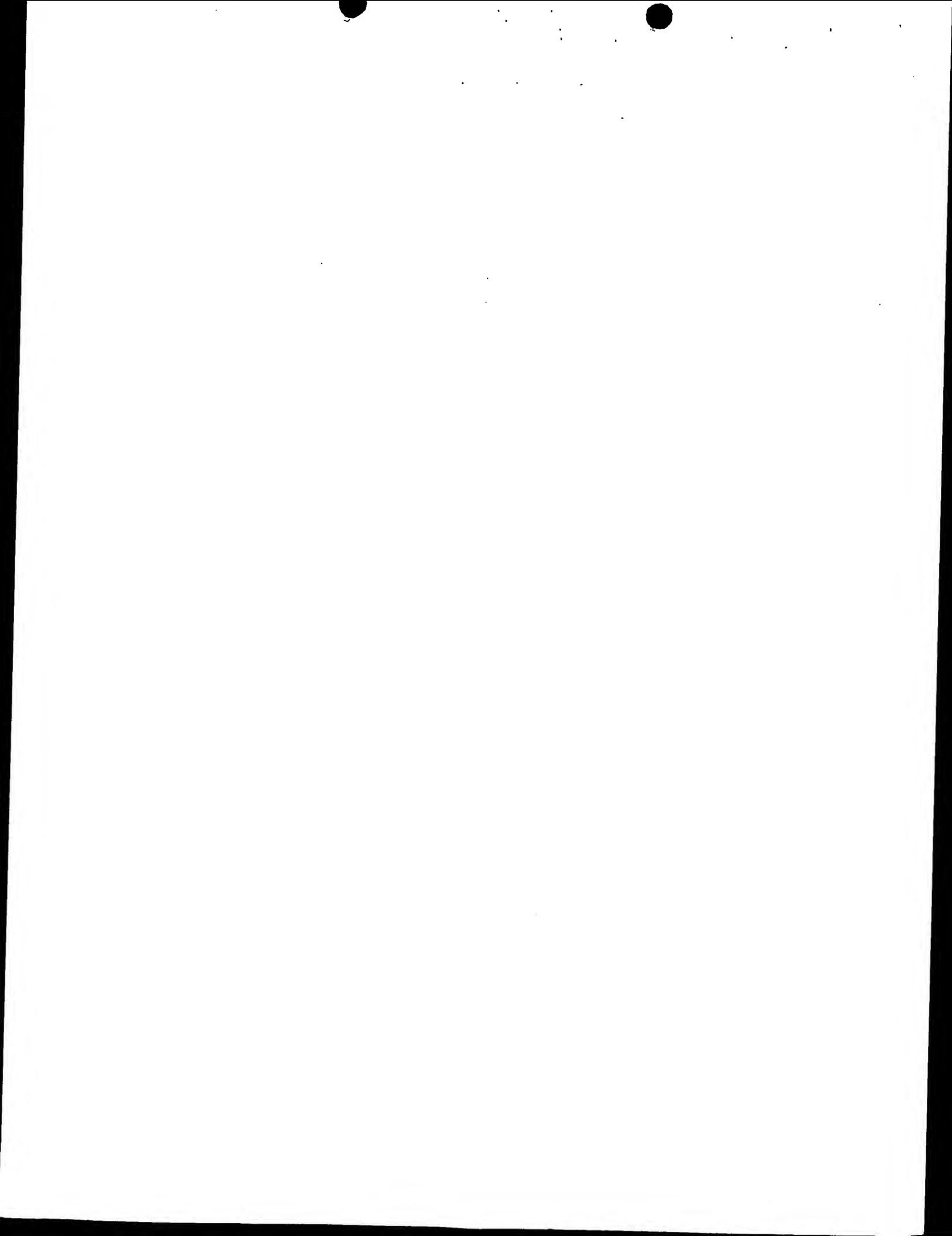
5 The present invention relates to colored polyoxymethylene molding compositions which may be used to produce low-emission colored moldings.

10 Since their introduction to the market about 35 years ago, polyoxymethylenes (POMs) have become established as exceptionally useful engineering materials in a variety of applications. POMs are particularly widely used as an engineering material in automotive construction and in the electrical industry. Examples of these applications may be found in application-oriented brochures of POM producers.

15 POM copolymers and their preparation are known (Sabel et al. in Becker/Braun eds., *Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook]* Volume 3/1, Munich, Vienna, 1992). For example, it is known that trioxane can be copolymerized with cyclic ethers, using cationically active initiators. The 20 initiators usually used with cationic action are Lewis acids, such as  $\text{BF}_3$ , or strong protonic acids, such as perfluoroalkanesulfonic acids,  $\text{HClO}_4$ , or heteropolyacids. The comonomers usually used are ethylene oxide or the cyclic formal of ethylene glycol, butanediol, or diethylene glycol.

25 It is known that the POM copolymer formed during the polymerization is suspended in a liquid protic medium to deactivate the initiator, and in the same step of the process unstable chain ends are often eliminated (DE 3703790, DE 3738632, EP 0137305). It is known that the unstable chain ends may also be degraded in homogeneous solution at from 120 to 30 220°C (*Kunststoff-Handbuch*, p. 316). Suitable solvents are water and organic solvents, in particular lower alcohols, trioxane, or dioxolane, or mixtures made from water and organic solvents. After degradation of the unstable chain ends the polymer is precipitated, washed, and dried.

35 Products made from POM copolymers have long been produced commercially and used for engineering components. A certain level of mechanical properties is required here from POM molding compositions, for example stiffness, hardness, and toughness, which is necessary if these

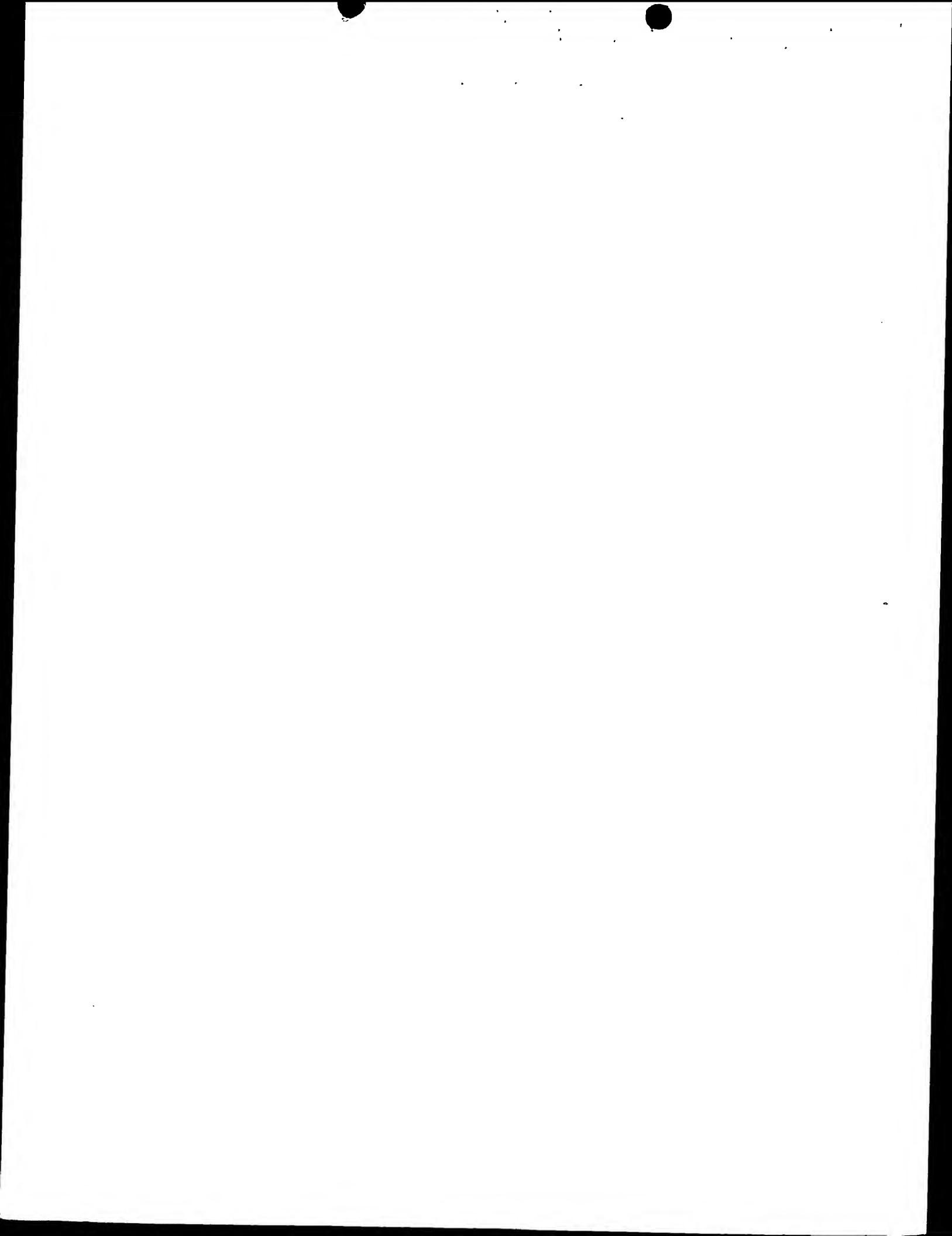


materials are to be used for engineering components, such as gear wheels, levers, and many others. The yield stress values published in the brochures of POM copolymer producers are from 60 to 70 N/mm<sup>2</sup>. The values which they give for the tensile modulus of elasticity of unmodified copolymers are 5 from 2400 to 3100 N/mm<sup>2</sup>. The values found for notch impact strength at 23°C are from 4 to 12 mJ/mm<sup>2</sup>.

These advantageous properties of POM molding compositions make it necessary to open up new fields of application for these materials. This 10 increasingly leads to the requirement that, besides compliance with the mechanical property profile, moldings have to have only low levels of emission of residual monomers or other volatile constituents. The automotive industry is one of the most important markets for POM products and has developed specific analysis methods for this purpose, for example 15 VDA Empfehlung Nr. 275 [German Automotive Industry Recommendation No. 275], documented by Kraftfahrwesen e.V., July 1994.

The advantageous properties of polyoxymethylenes also make it necessary to extend their use to visible parts, and to open up further fields of 20 application for the material. However, a frequent requirement here is visual matching, i.e. colormatching, of the material. To this end, colorants in the form of pigments or polymer-soluble dyes are admixed with the POM molding compositions.

25 Now, it is generally known (Damm, W. and Herrmann, E., in Gächter, Müller, Plastic Additives, 3<sup>rd</sup> edition 1989, p. 730), that POM is a particular material which poses special difficulties for coloration. Because this material is sensitive to foreign substances, particularly if these are acidic or have acidic groups, as is often the case with colorants, degradation of the 30 material with subsequent release of formaldehyde can occur during processing, and this severely limits the usefulness of the material. For the reasons mentioned it has hitherto been possible to use only a restricted number of colorants for coloring POM without impairing the properties of the material and of the product. Stabilizers are usually added to suppress 35 degradation of the material in colored POM molding compositions. However, even the addition of stabilizers has hitherto not been able to eliminate the shortcoming of high emission levels. Many stabilizers also



impair other properties demanded from the material, for example altering the mechanical property profile, causing mold deposit, impairing high-temperature lightfastness, or giving rise to non-uniform colorant distribution.

5 Attempts have long been made to overcome these disadvantages.

JP 08208946 adds dicyandiamide as stabilizer to a pigmented polyacetal molding composition. The result is to reduce formaldehyde odor during injection molding, without loss of physical properties. However, 10 dicyandiamide is known to have a tendency toward mold-deposit formation.

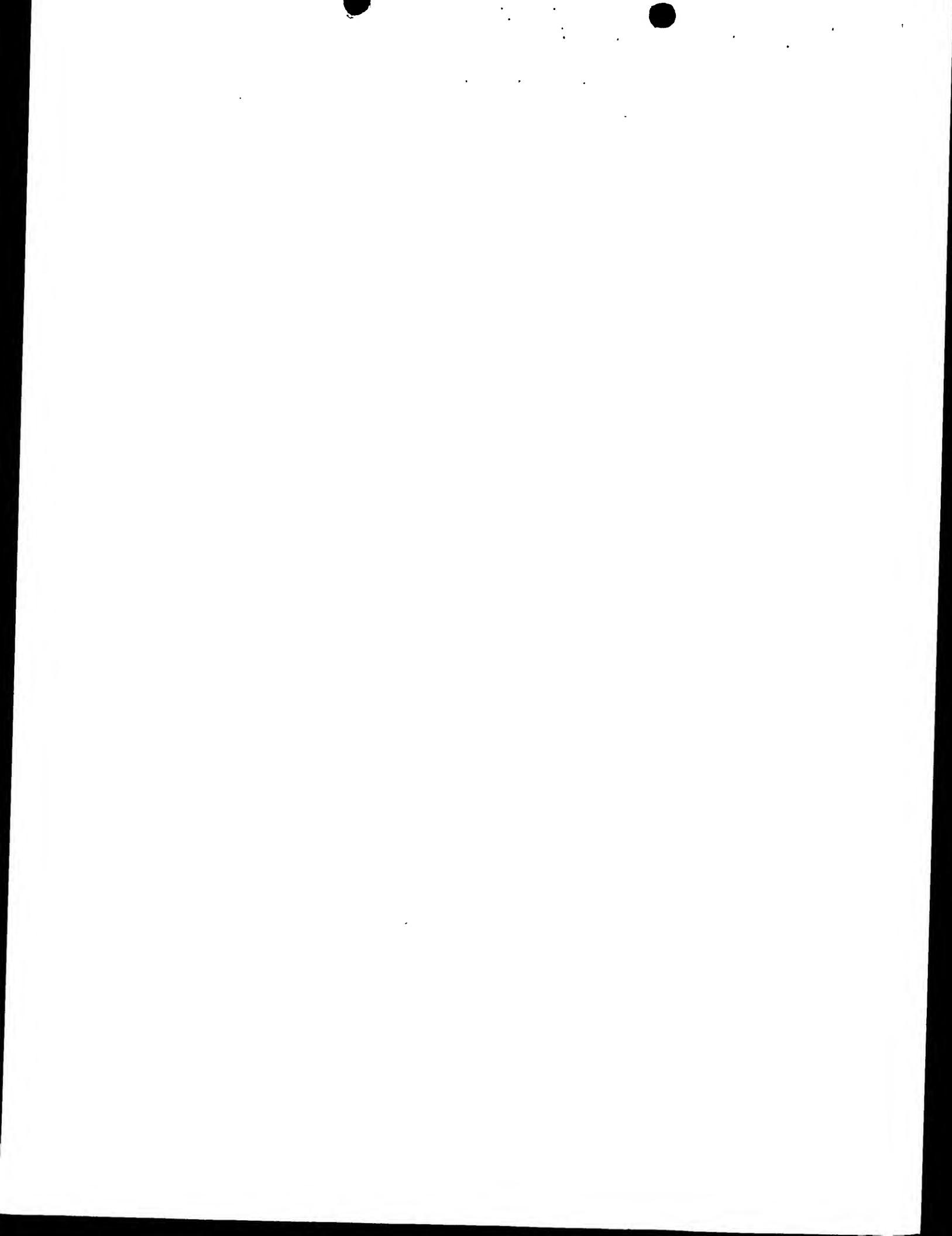
JP-04077528 describes the use of POM as a carrier material for pigments. Here, nylon-6 and boric esters as dispersants are also admixed with the mixture. KR-9308188 describes the use of POM as a carrier for 15 conductivity black.

Although the use of POM as a carrier material for pigments is known, as stated above, the existing shortcoming of chemical instability and subsequent formaldehyde evolution during processing and from moldings 20 has not been satisfactorily eliminated while at the same time retaining the required property profile.

It was therefore desirable to develop colored POM molding compositions in which the formaldehyde emission observed hitherto has been substantially 25 reduced, without impairing the known advantageous properties of POM.

The object is in particular achieved by using, as base material for the colored POM molding composition, a polyacetal copolymer which is prepared using a protonic acid to initiate the polymerization.

30 The invention therefore provides a colored molding composition made from polyacetal copolymer, wherein the polyacetal copolymer essentially consists of oxymethylene units and oxyethylene units, and a strong protonic acid was used as initiator during preparation of the polyacetal copolymer, and the emission of formaldehyde from the colored molding 35 composition is lower than from a molding composition for which the polyacetal copolymer was prepared using a Lewis acid as initiator.

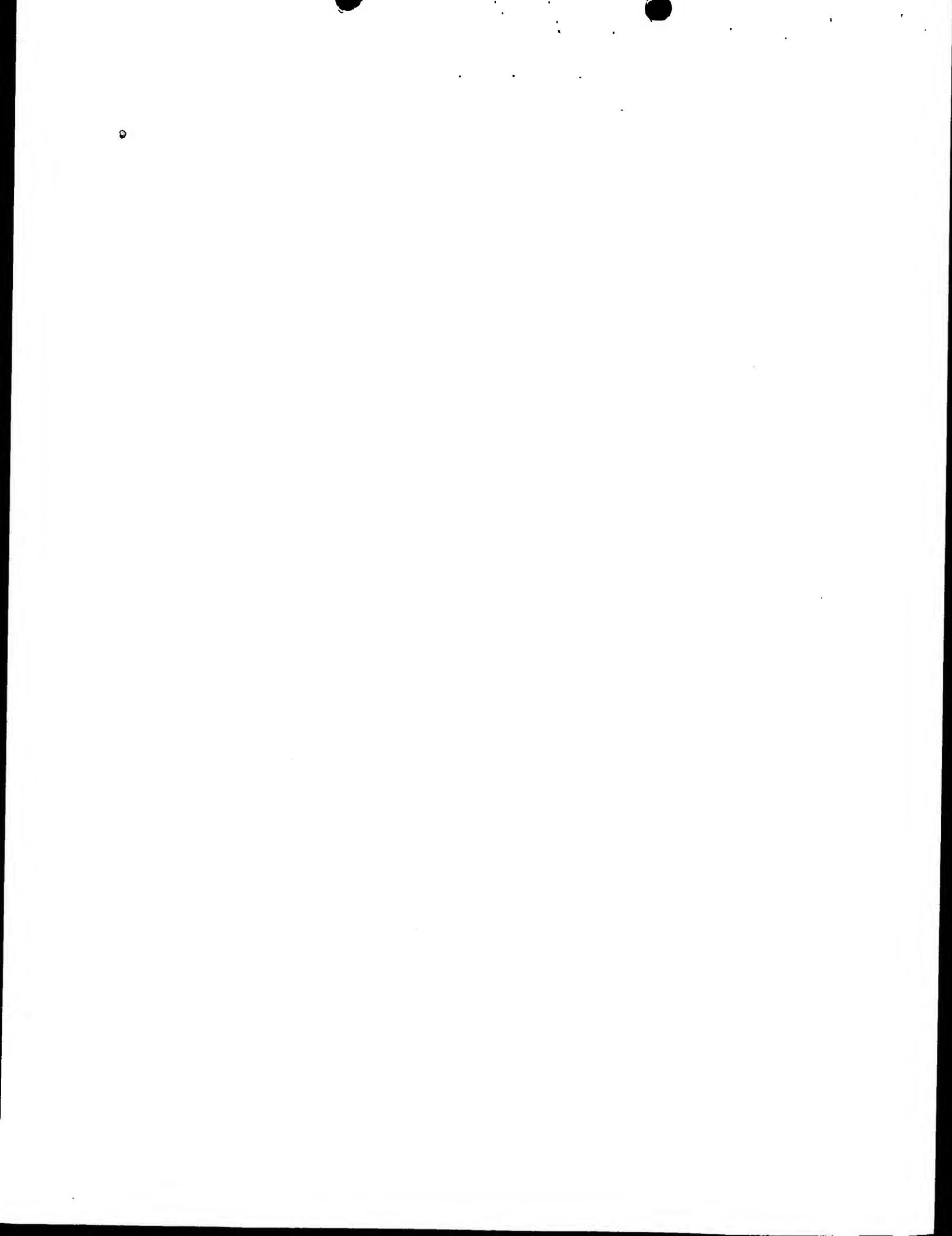


The invention also provides a process for reducing the formaldehyde emission of colored molding compositions made from polyacetal copolymer, which comprises adding colorants selected from the group consisting of white pigments, black pigments, and color pigments to a polyacetal copolymer which essentially consists of oxymethylene units and oxyethylene units, and using a strong protonic acid as initiator for preparing the polyacetal copolymer, and the use of the colored molding composition of the invention for producing moldings with formaldehyde emission of less than 20 mg/kg, preferably less than 10 mg/kg.

Surprisingly, it has been found that colored molding compositions made from POM copolymers which were prepared using strong protonic acids to initiate the polymerization have much lower emission values than those prepared from POM copolymers which were prepared using Lewis acids as initiators.

The POM copolymers used as base material for the colored POM molding compositions essentially contain oxymethylene units and oxyethylene units in the polymer chain. The proportion of the oxyethylene units in the structural units of the polymer chain is from 0.1 to 10 mol%, preferably from 1.0 to 2.5 mol%. The melt index MFI, measured to ISO 1133 at 190°C and 2.16 kg load, is from 1 to 75 g/10 min, preferably from 13 to 50 g/10 min, and particularly preferably from 25 to 35 g/10 min. The number-average molecular weight determined by GPC is at least 5000 g/mol and not more than 100 000 g/mol.

The POM copolymers to be used according to the invention are prepared using a mixture made from trioxane and a cyclic ether or cyclic acetal, preferably dioxolane or ethylene oxide, a dialkyl formal, preferably methylal, being added to the mixture to adjust the molecular weight. The amount of dialkyl formal added is from 3.4 to 34 mmol, based on the entire monomer mixture. A strong protonic acid, in particular selected from heteropolyacids, perchloric acid, and perfluoroalkanesulfonic acids, or derivatives of these, is added to the reaction mixture to initiate the polymerization. Preference is given here to perfluoroalkanesulfonic acids, in particular trifluoromethanesulfonic acid. The amount of initiator is generally from 0.01 to 1.0 ppm, based on the entire monomer mixture. It is preferable to use



from 0.03 to 0.4 ppm, particularly preferably from 0.05 to 0.2 ppm, of initiator. It is advantageous to mix the initiator with an inert solvent and/or with the dialkyl formal used as chain transfer agent, and/or with the comonomer, and to use this mixture to initiate the polymerization.

5

The POM copolymer obtained during the polymerization is freed from unstable end groups by known methods, washed, and dried.

10

The colored POM molding compositions of the invention are prepared by mixing the POM copolymer with colorants and the desired stabilizers, and then pelletizing the mixture.

15

The colored POM molding compositions of the invention advantageously comprise from 90 to 99.8% by weight of POM copolymer which was prepared using a strong protonic acid or a derivative thereof as initiator, from 0.1 to 3.0% by weight of colorants, and from 0.1 to 10% by weight of selected stabilizers and auxiliaries. If required, reinforcing materials and fillers may also be admixed with the molding composition.

20

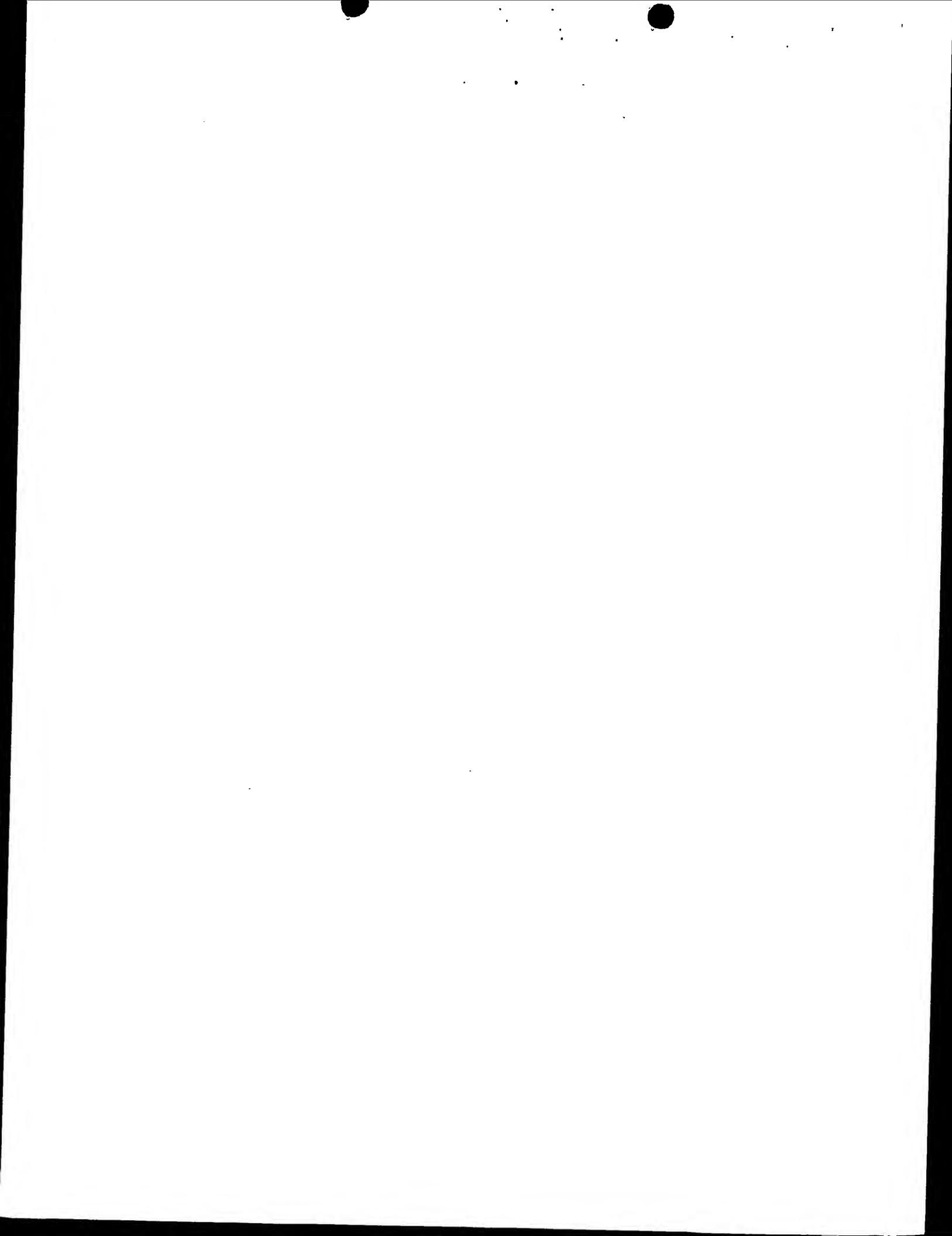
The stabilizers and auxiliaries present may be the usual additives for POM, such as antioxidants, UV stabilizers, mold-release agents, acid scavengers, nitrogen-containing costabilizers, and nucleating agents, either individually or as a mixture.

25

The colorants used may be any desired inorganic pigments, such as titanium dioxide, ultramarine blue, cobalt blue, etc., or organic pigments or colors, such as phthalocyanines, anthraquinones, etc., or carbon black, either individually or as a mixture, or together with polymer-soluble dyes. Indeed, it has been found, surprisingly, that when using the formulation of the invention for the colored polyacetal molding composition, the selection of the colorants is no longer restricted to the conventional colorants particularly suitable for polyacetal, i.e. POM.

35

The colored POM molding compositions of the invention have a substantially reduced level of emission. For example, formaldehyde emission, measured on sheets of wall thickness 1 mm after 24 h of storage to VDA 275 is generally less than 20 mg/kg, preferably less than 10 mg/kg.



Some of the stabilizers usually used in POM copolymers, for example nitrogen-containing costabilizers and acid scavengers, affect formaldehyde emission. The colored POM molding compositions of the invention have substantially lower emission values than the prior art at the same level of 5 stabilization. The addition of stabilizers can therefore be reduced markedly for the colored POM molding compositions of the invention, and costs can thus be saved.

Under some circumstances, it can also be advantageous to provide the 10 colorants, prior to mixing with the polyacetal copolymer, with a coating which comprises 3% by weight or more, based on the amount of pigment, of an alkali metal salt of a fatty acid having at least 12 carbon atoms, preferably from 12 to 30 carbon atoms, for example a sodium stearate or potassium stearate. This can give a further reduction in the tendency of 15 colored polyacetal copolymers to produce emissions.

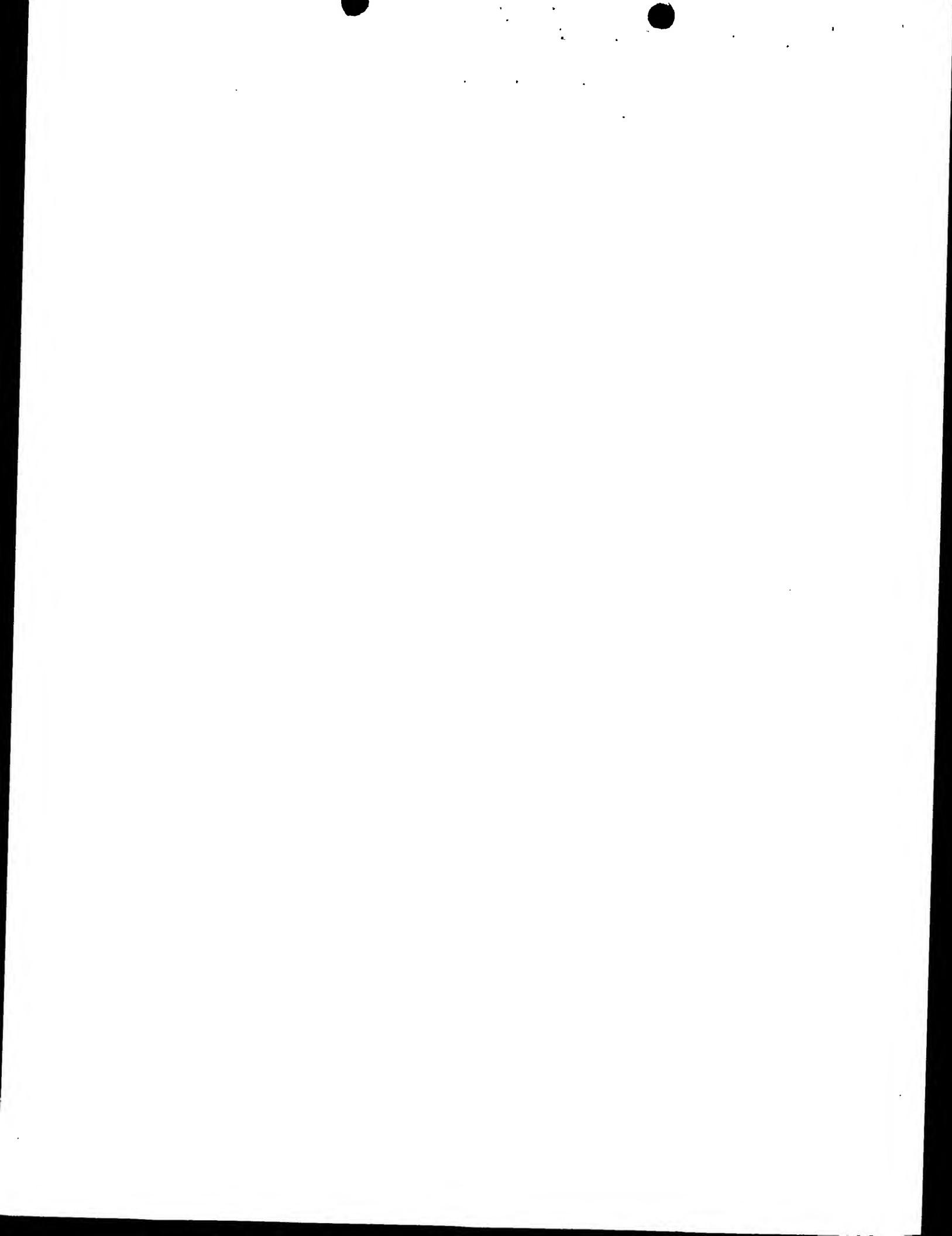
The mechanical properties of the molding compositions of the invention comply with the usual requirements placed upon commercially available 20 POM products; they can therefore be used without restriction in the fields of application and processing technologies which are usual for POM.

Particular fields of application for the molding compositions of the invention are internal fittings and claddings for means of transport, such as 25 automobiles, aircraft, etc., household products, toys, items for babies, and also devices and components for electrical engineering or electronics. The novel molding compositions are particularly suitable for producing low-emission apparatus or instruments, or parts of these, for medical applications.

### 30 Examples

The methods used to determine the properties of the material in the following examples were as follows:

- 35 Melt index (MFI) to ISO 1133 at 190°C and 2.16 kg load  
Tensile modulus of elasticity to ISO 527  
Yield stress to ISO 527



**Notch impact strength to ISO 179**

Formaldehyde emission: Sheets of wall thickness 1 mm were manufactured from the colored POM molding compositions. After storage for 24 h, the formaldehyde emission from the sheets was determined to

- 5 VDA 275 (VDA Empfehlung Nr. 275 [German Automotive Industry Recommendation No. 275], documented by Kraftfahrwesen e.V., July 1994).

The results from material testing in the examples below are given in table

- 10 1.

The pigment mixtures used in the examples were as follows:

- Pigment mixture (1): composed of 53% by weight of titanium dioxide, 39%  
15 by weight of Renol black, 6.3% by weight of titanium orange, and 1.7% by  
weight of ekea red.

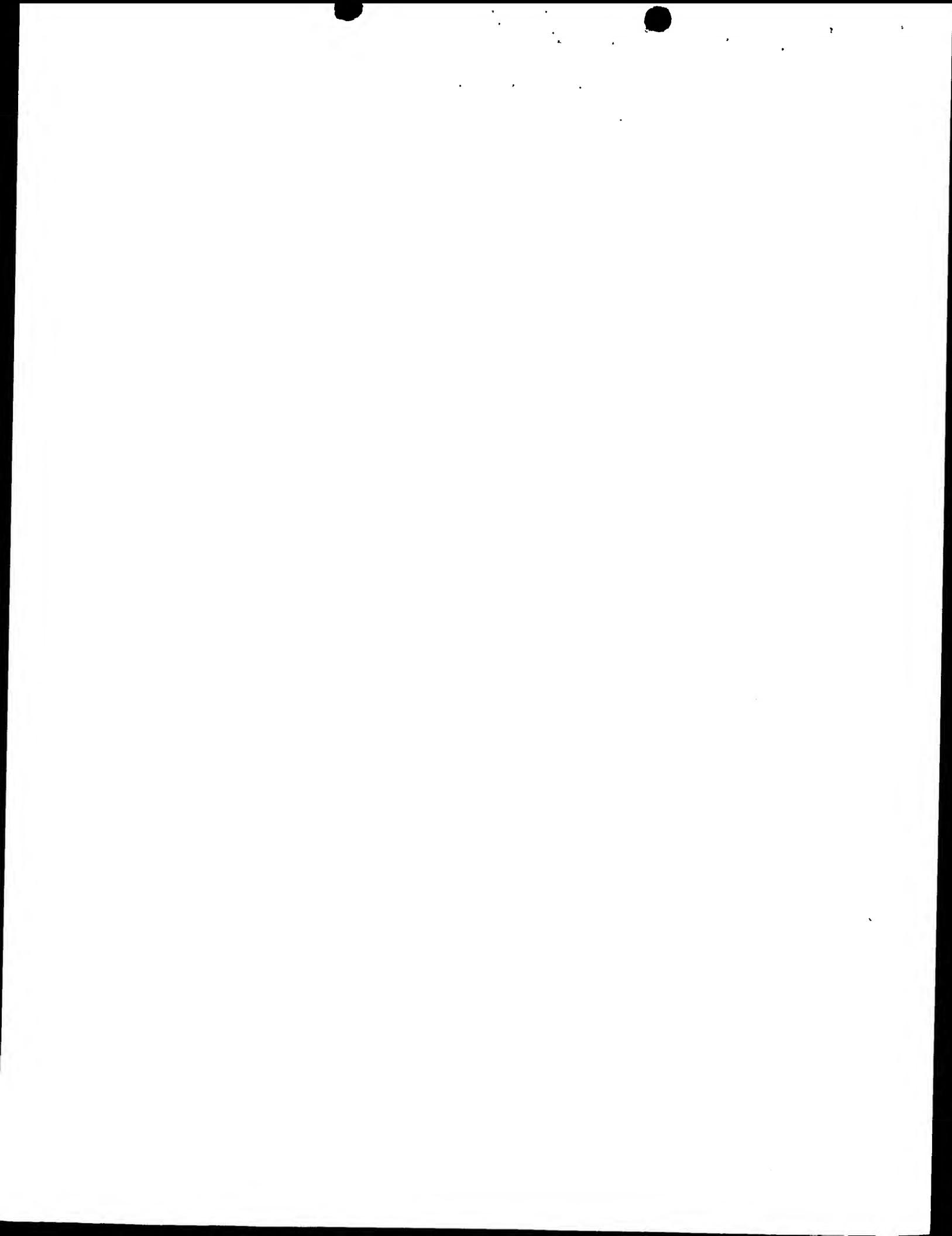
- Pigment mixture (2): composed of 39.3% by weight of manganese violet  
VM 40, 4.4% of titanium dioxide, 54.7% of ivory black 64, 1.6% of  
20 ultramarine blue 53.

**POM copolymer of the invention**

- 96.6% by weight of trioxane, 3.4% by weight of dioxolane, and 1000 ppm of  
25 methylal were charged to a batch reactor at a temperature of 80°C and a  
pressure of about 1 bar. 0.2 ppm of trifluoromethanesulfonic acid dissolved  
in 500 ppm of methylal were added to this mixture. The amounts given are  
based on the entire monomer mixture. After an induction time of 30  
seconds, the polymerization reaction began. The crude polymer formed  
30 was suspended in a water/triethylamine mixture and then hydrolyzed at  
170°C in a water/methanol (10/90) mixture. On cooling to room  
temperature the polymer precipitated as a fine powder. The polymer was  
isolated by filtration with suction, washed with water, and dried.

**35 Comparative POM copolymer**

- 96.6% by weight of trioxane, 3.4% by weight of dioxolane, and 800 ppm of  
methylal were charged, the reaction conditions being as in example 1. To



this mixture were added 30 ppm of  $\text{BF}_3$ , based on the entire monomer mixture. The polymerization reaction started after an induction time of 20 s. The polymer was worked up as for the base material of the invention.

5      **Example 1**

The POM copolymer of the invention was mixed with 1% by weight of pigment mixture 1 and with 0.1% by weight of Licowax C (producer: Clariant AG), 0.1% by weight of calcium citrate, and 0.1% by weight of Irganox 1010. Pellets were produced from the mixture and were injection molded to give the test specimens for determining tensile modulus of elasticity, yield stress, and notch impact strength, and also to give the sheets for determining formaldehyde emission.

10     **Example 1a**

15     Example 1 was repeated except that the POM copolymer of the invention was initiated using trifluoromethanesulfonic anhydride.

20     **Comparative Example 1**

The comparative POM copolymer was mixed with 1% by weight of pigment mixture 1 and with antioxidant, acid scavenger, and additives, their proportions being as in example 1. Pellets were produced from the mixture and were injection molded to give the test specimens for determining tensile modulus of elasticity, yield stress, and notch impact strength, and also to give the sheets for determining formaldehyde emission.

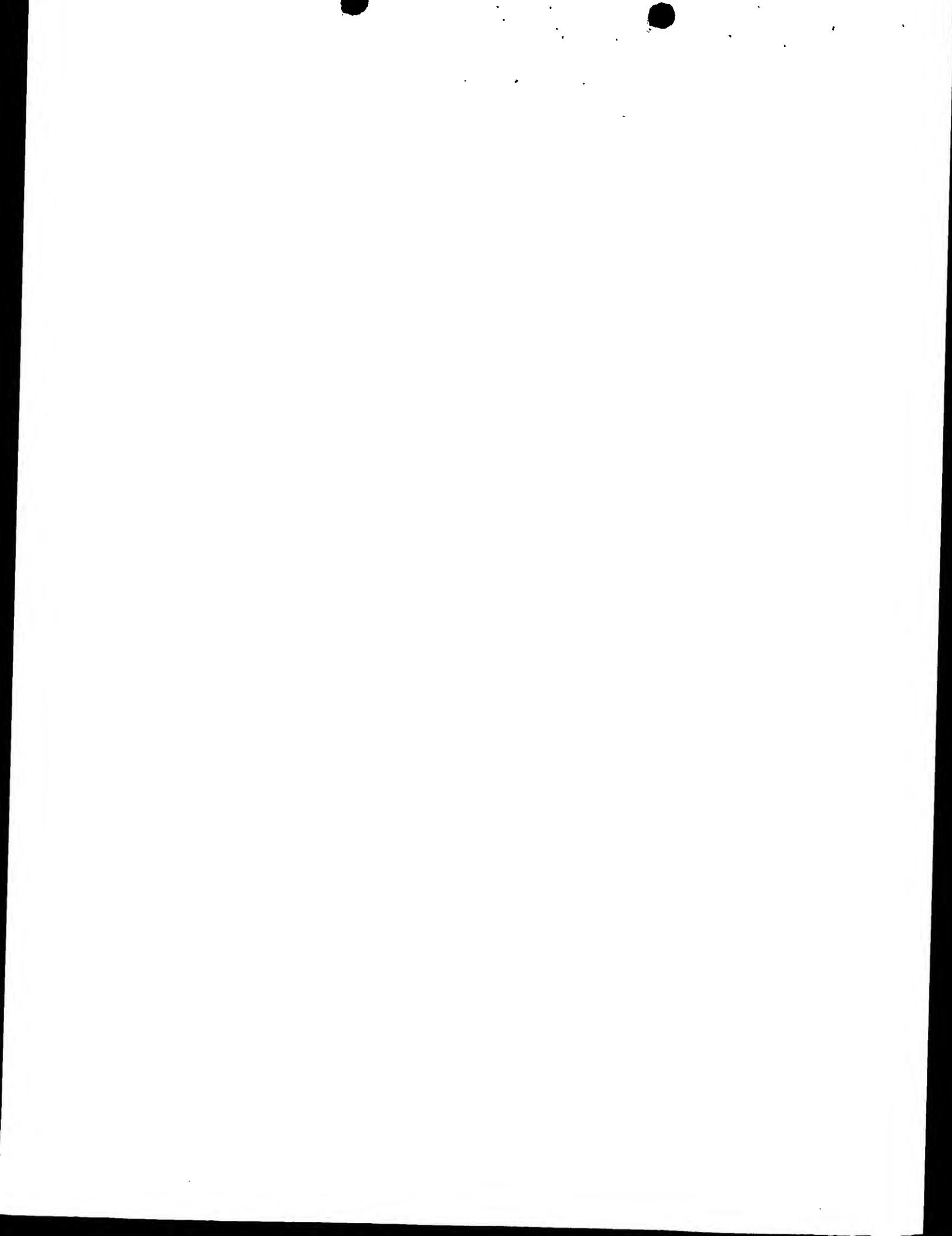
25

**Example 2**

The POM copolymer of the invention was mixed with 1% by weight of pigment mixture 2 and with 0.1% by weight of Licowax C, 0.1% by weight of calcium citrate, and 0.1% by weight of Irganox 1010. Pellets were produced from the mixture and were injection molded to give the test specimens for determining tensile modulus of elasticity, yield stress, and notch impact strength, and also to give the sheets for determining formaldehyde emission.

35     **Comparative Example 2**

The comparative POM copolymer was mixed with 1% by weight of pigment mixture 2 and with antioxidant, acid scavenger, and additives, their



proportions being as in example 2. Pellets were produced from the mixture and were injection molded to give the test specimens for determining tensile modulus of elasticity, yield stress, and notch impact strength, and also to give the sheets for determining formaldehyde emission.

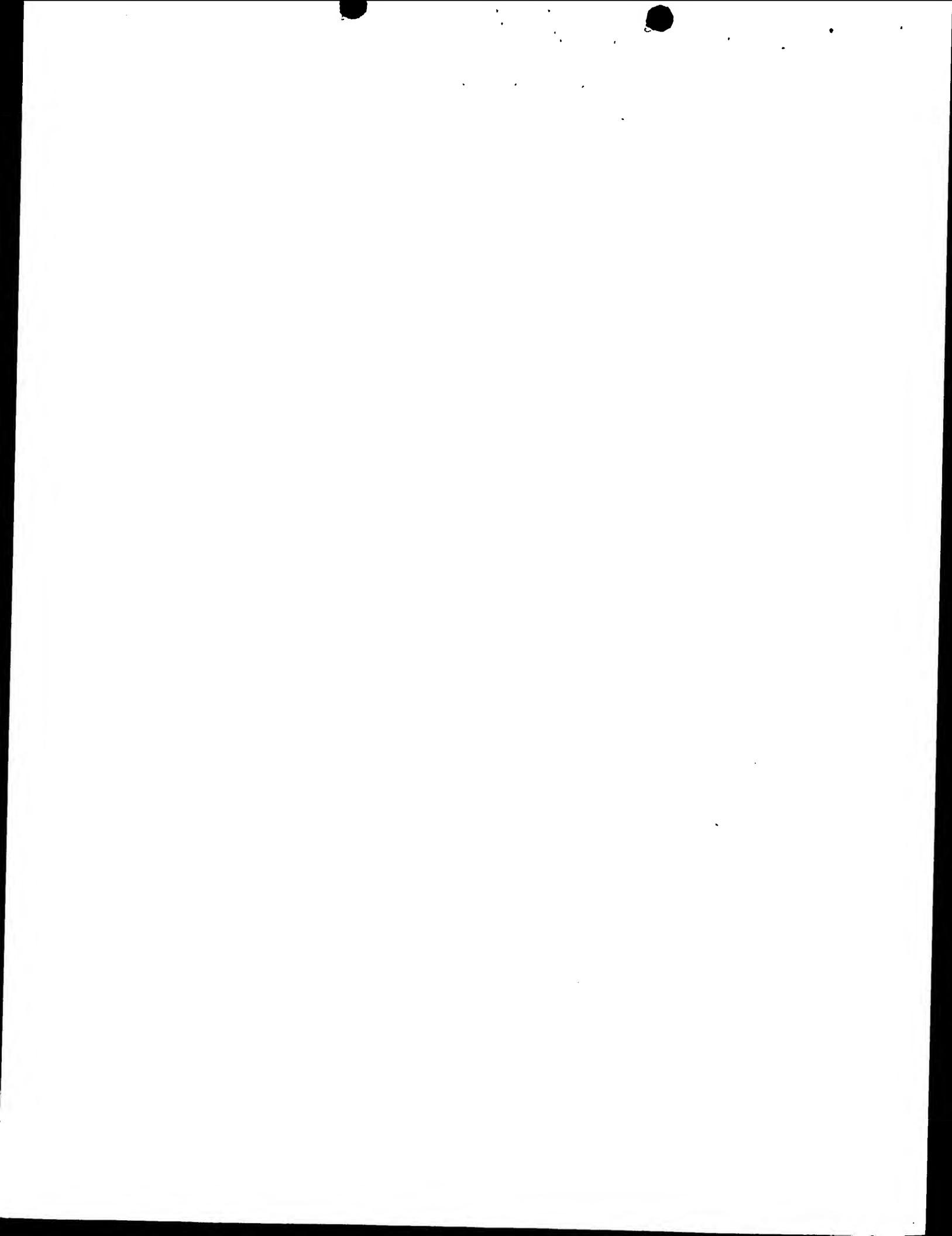
5

### Example 3

The POM copolymer of the invention was mixed with 1% by weight of pigment mixture 1, and with 0.1% by weight of Licowax C, and 0.1% by weight of melamine. Pellets were produced from the mixture and were injection molded to give the test specimens for determining tensile modulus of elasticity, yield stress, and notch impact strength, and also to give the sheets for determining formaldehyde emission.

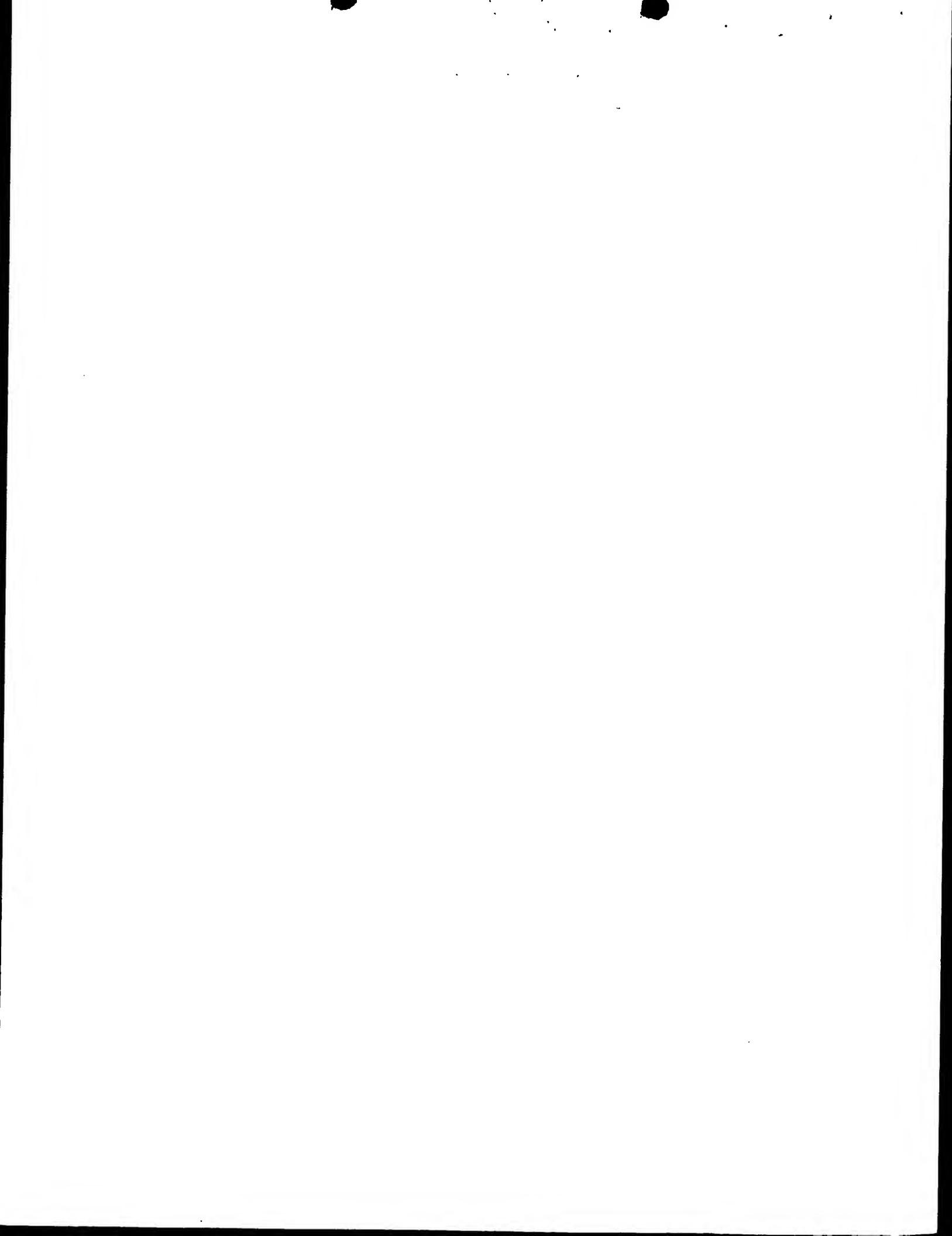
### Comparative Example 3

15 The comparative POM copolymer was mixed with 1% by weight of pigment mixture 1 and with additives, their proportions being as in example 3. Pellets were produced from the mixture and were injection molded to give the test specimens for determining tensile modulus of elasticity, yield stress, and notch impact strength, and also to give the sheets for  
20 determining formaldehyde emission.



<b>Table 1</b>	Melt index g/10 min	Modulus of elasticity N/mm <sup>2</sup>	Yield stress N/mm <sup>2</sup>	Notch impact strength mJ/mm <sup>2</sup>	VDA 275* mg/kg
POM copolymer of the invention	27	-	-	-	-
Comparative POM copolymer	27	-	-	-	-
Example 1	25	2800	64	7	17
Example 1a	26	2750	66	6.5	15
Comparative Example 1	24	2920	66	6.5	43
Example 2	26	2770	64	7.5	15
Comparative Example 2	27	2890	65	7	63
Example 3	23	2770	64	7	8.5
Comparative Example 3	24	2900	66	6.5	24

\* Formaldehyde emission to VDA 275

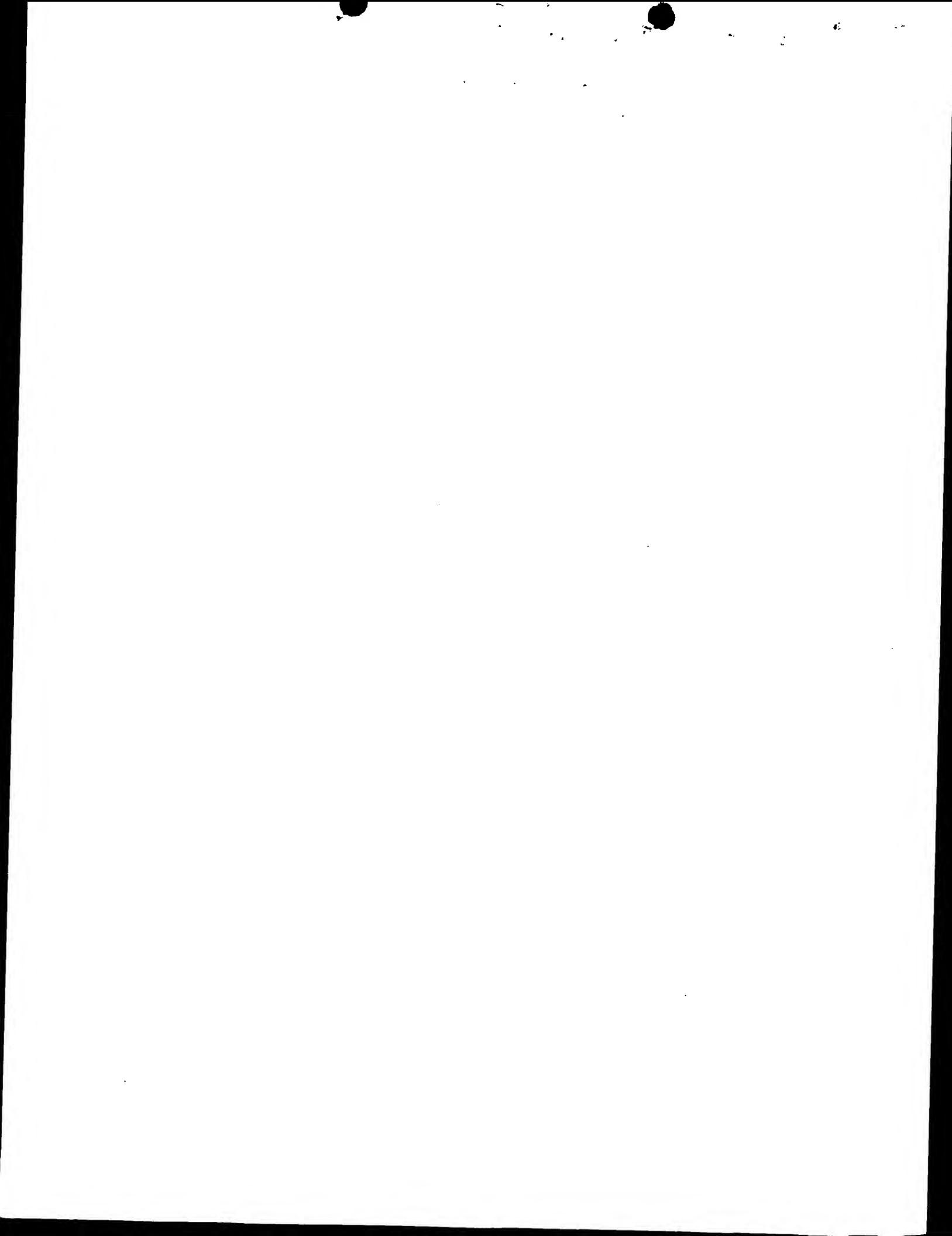


## Patent claims

1. A colored molding composition made from polyacetal copolymer, wherein the polyacetal copolymer essentially consists of oxymethylene units and oxyethylene units, and strong protonic acid and/or a derivative of a strong protonic acid was used as initiator during preparation of the polyacetal copolymer, and the emission of formaldehyde from the colored molding composition is lower than from a molding composition for which the polyacetal copolymer was prepared using a Lewis acid as initiator.  
5
2. The molding composition as claimed in claim 1, which comprises from 0.1 to 3.0% by weight of colorants selected from the group consisting of white pigments, black pigments, and color pigments.  
10
3. The molding composition as claimed in claim 2, wherein the colorants carry a coating of an alkali metal salt of a fatty acid having at least 12 carbon atoms.  
15
4. The molding composition as claimed in claim 1, wherein the polyacetal copolymer comprises from 0.1 to 10 mol%, preferably from 1.0 to 2.5 mol%, of oxyethylene units.  
20
5. The molding composition as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the formaldehyde emission, determined on test specimens to VDA 275, is not more than 60%, preferably not more than 50%, of the formaldehyde emission of a colored molding composition for which the polyacetal copolymer was prepared using  $\text{BF}_3$  as initiator.  
25
6. The molding composition as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the formaldehyde emission, determined on test specimens to VDA 275, is not more than 20 mg/kg, preferably less than 10 mg/kg.  
30
7. The molding composition as claimed in any of claims 1 to 6, which comprises from 0.1 to 10% by weight of stabilizers and auxiliaries.  
35

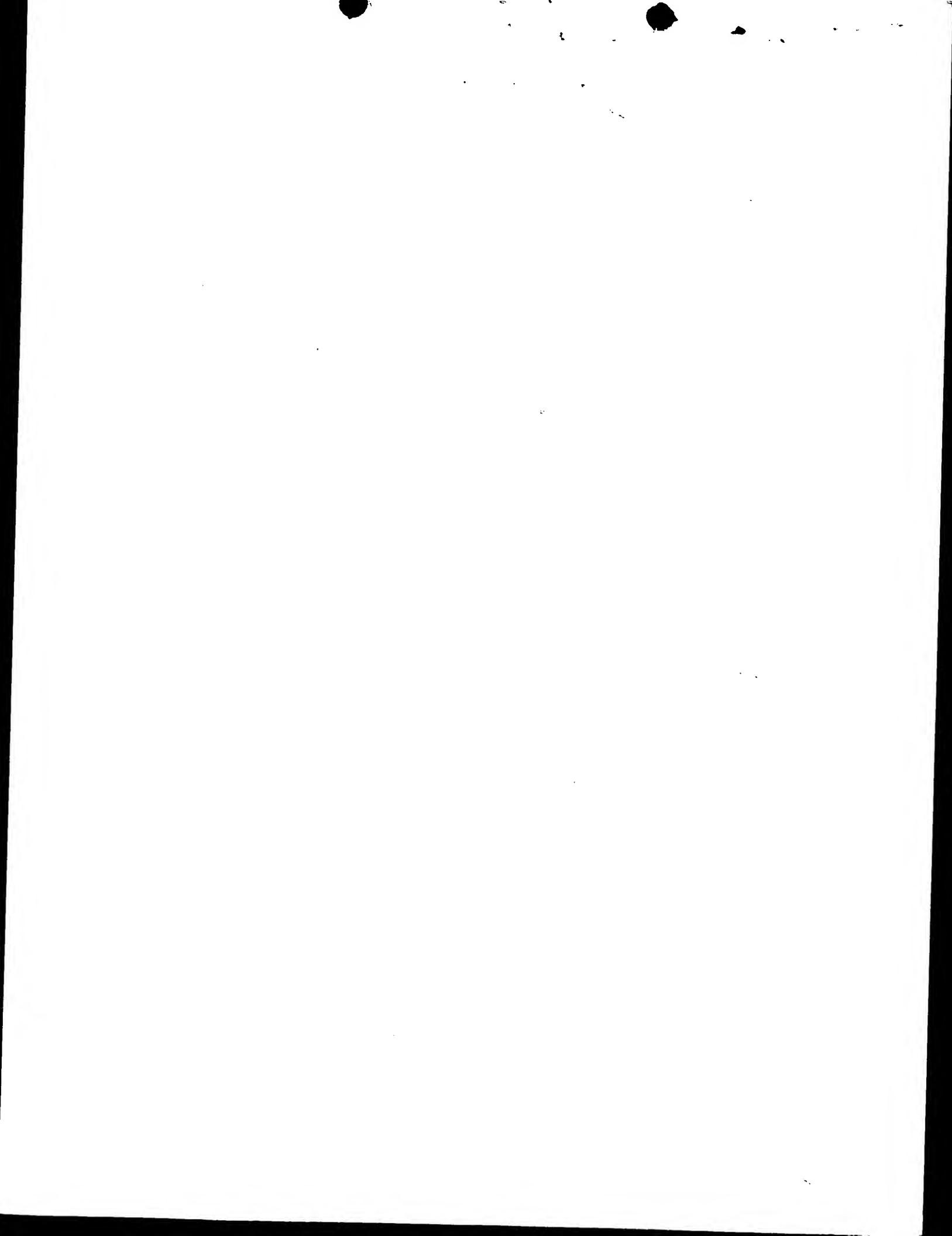
~

8. A process for reducing the formaldehyde emission of colored molding compositions made from polyacetal copolymer, which comprises adding colorants selected from the group consisting of white pigments, black pigments, and color pigments to a polyacetal copolymer which essentially consists of oxymethylene units and oxyethylene units, and using, as initiator for preparing the polyacetal copolymer, a strong protonic acid selected from the group consisting of heteropolyacids, perchloric acid, and perfluoroalkanesulfonic acids, or a derivative of these.
- 5
9. The process as claimed in claim 8, wherein when the initiator is added it is in solution in a solvent.
- 10
10. The use of the colored molding composition as claimed in any of claims 1 to 7 for producing moldings with formaldehyde emission of less than 20 mg/kg, preferably less than 10 mg/kg.
- 15



**Abstract**

Colored molding compositions made from polyacetal copolymer, where the polyacetal copolymer essentially consists of oxymethylene units and oxyethylene units, and a strong protonic acid was used as initiator during preparation of the polyacetal copolymer, have lower formaldehyde emission than that from a comparable molding composition for which the polyacetal copolymer was prepared using a Lewis acid as initiator. The formaldehyde emission is generally less than 20 mg/kg, preferably less than 10 mg/kg.



## TENT COOPERATION TRE

PCT  
**NOTIFICATION OF ELECTION**  
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 09 April 2001 (09.04.01)	To:  Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202 ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as elected Office
International application No. PCT/EP00/05879	Applicant's or agent's file reference 1999/GO17
International filing date (day/month/year) 26 June 2000 (26.06.00)	Priority date (day/month/year) 06 August 1999 (06.08.99)
<b>Applicant</b> DISCH, Stefan et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

22 February 2001 (22.02.01)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

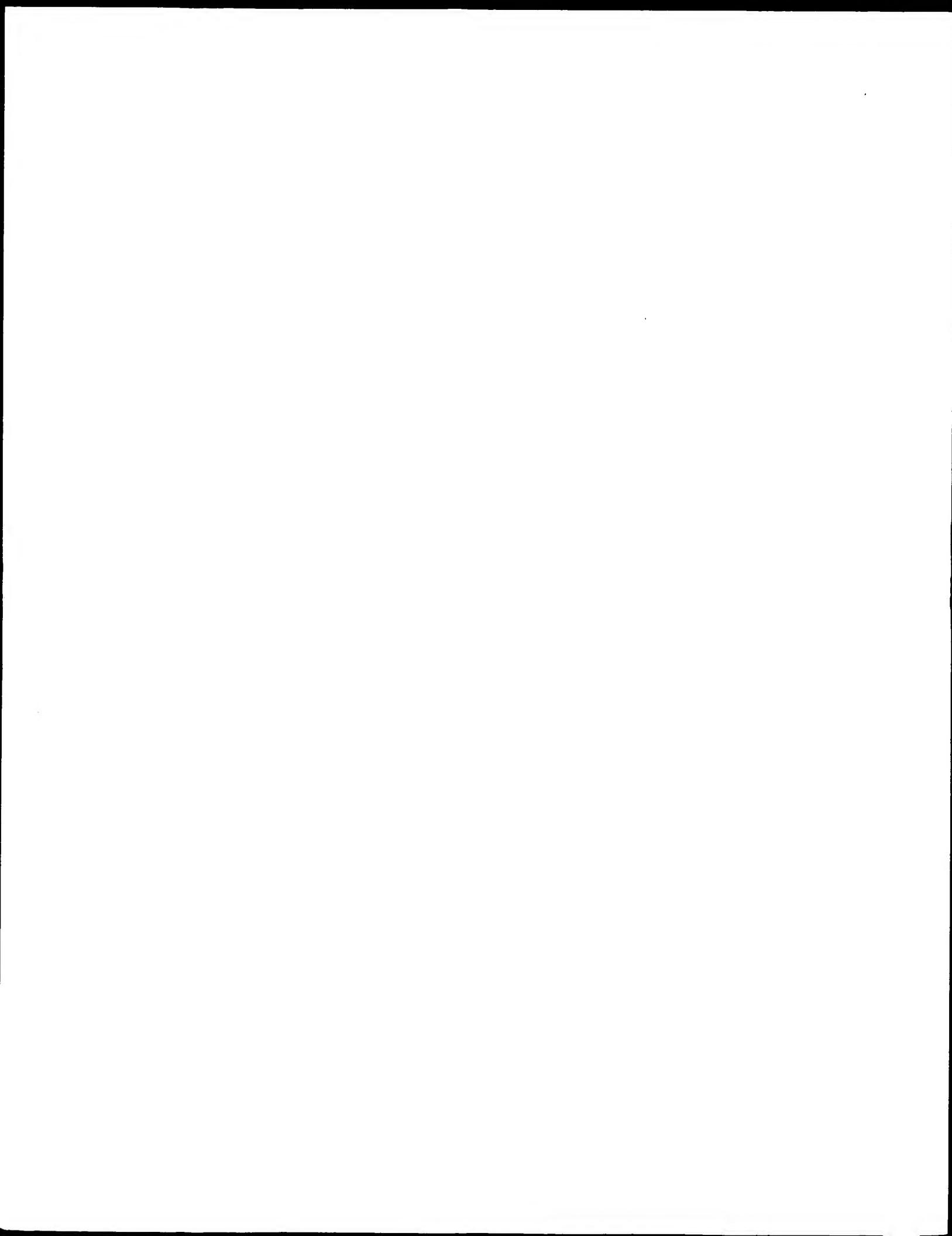
\_\_\_\_\_

2. The election  was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Juan Cruz  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

Date of mailing (day/month/year) 15 February 2001 (15.02.01)		From the INTERNATIONAL BUREAU																													
Applicant's or agent's file reference 1999/G017		<p>To: TICONA GMBH Patent- und Lizenzabteilung Lyoner-Strasse 38 D-60528 Frankfurt am Main ALLEMAGNE</p> <table border="1"> <tr><td colspan="3">Ticona GmbH / Patent</td></tr> <tr><td>Vorg.</td><td colspan="2"></td></tr> <tr><td colspan="3">Eing.: 27. FEB. 2001</td></tr> <tr><td>G.W.</td><td colspan="2"></td></tr> <tr><td colspan="3">X</td></tr> <tr><td colspan="3">Dat. 27.02.01</td></tr> <tr><td colspan="3">Von: 27.02.01</td></tr> <tr><td colspan="3">Ticona</td></tr> </table> <p>IMPORTANT NOTICE</p> <table border="1"> <tr><td>AU</td><td>CL</td><td>HU</td></tr> </table>			Ticona GmbH / Patent			Vorg.			Eing.: 27. FEB. 2001			G.W.			X			Dat. 27.02.01			Von: 27.02.01			Ticona			AU	CL	HU
Ticona GmbH / Patent																															
Vorg.																															
Eing.: 27. FEB. 2001																															
G.W.																															
X																															
Dat. 27.02.01																															
Von: 27.02.01																															
Ticona																															
AU	CL	HU																													
International application No. PCT/EP00/05879	International filing date (day/month/year) 26 June 2000 (26.06.00)	Priority date (day/month/year) 06 August 1999 (06.08.99)																													
Applicant TICONA GMBH et al																															

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
- KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
- BR,CN,EP,JP,MX

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 15 February 2001 (15.02.01) under No. WO 01/10952

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

"Express Mail" mailing label  
number ET284671900

Date of Deposit

-FEBRUARY 05, 2002-

I hereby certify that this paper or fee is  
being deposited with the United States Postal  
Service "Express Mail Post Office to  
Addressee" service under 37CFR 1.10 on the  
date indicated above and is addressed to Box PCT,  
Assistant Commissioner for Patents,  
Washington, D.C. 20231.

-Carrie A. McPherson-  
(Typed or printed name of person mailing  
paper or fee)

Carrie A. McPherson  
(Signature of person mailing paper or fee)

T 6

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

REC'D 15 NOV 2001  
WIPO PCT

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts <b>1999/G017</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP00/05879</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>26/06/2000</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) <b>06/08/1999</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C08L59/04</b>		
Annehmer <b>TICONA GMBH et al.</b>		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfasst insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

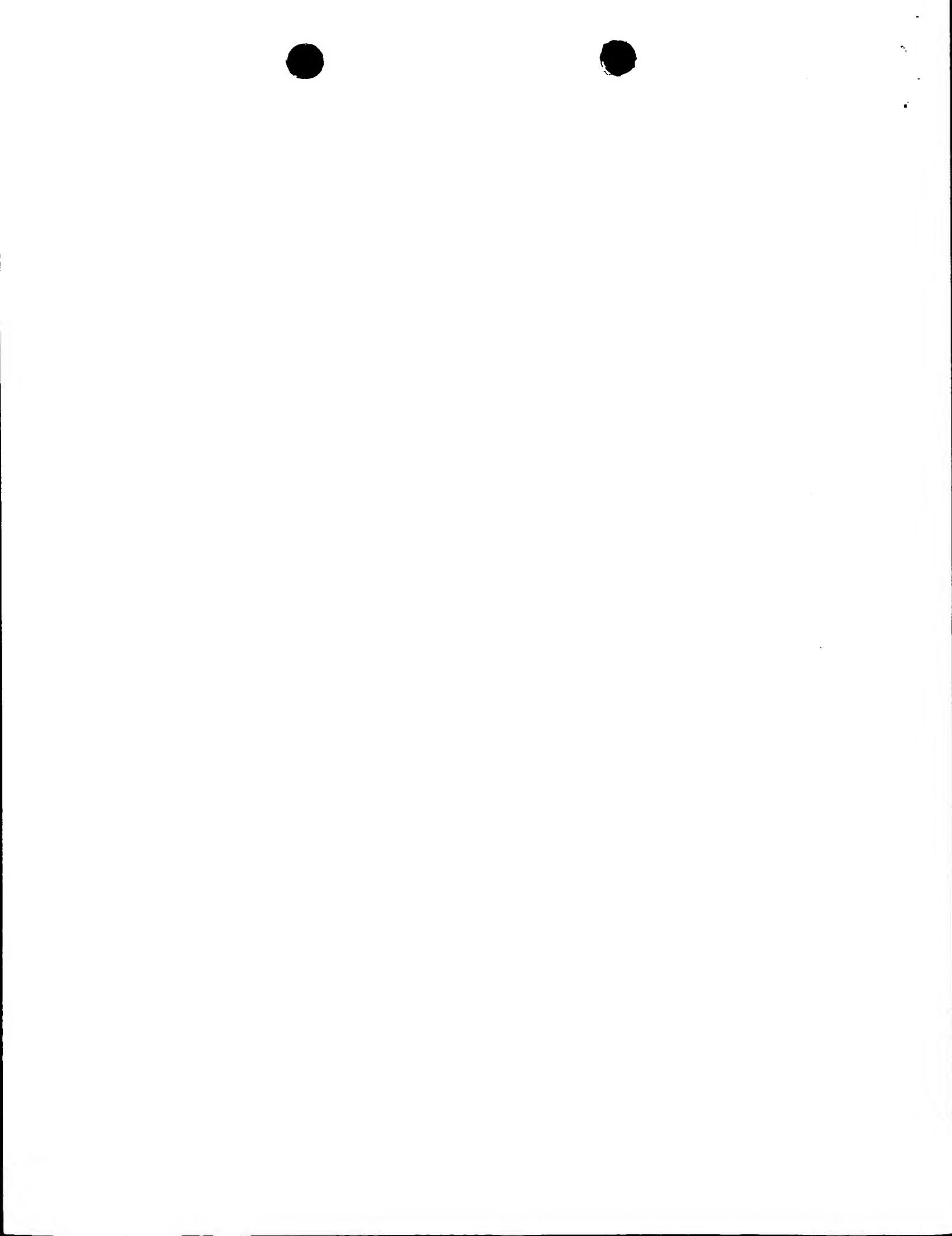
Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I     Grundlage des Berichts
- II     Priorität
- III     Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV     Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V     Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI     Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII     Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII     Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags <b>22/02/2001</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts <b>13.11.2001</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  <b>Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465</b>	Bevollmächtigter Bediensteter <b>Hoffmann, K</b> Tel. Nr. +49 89 2399 8419





# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05879

## I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-11                    ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-6                    eingegangen am                    06/08/2001 mit Schreiben vom            31/07/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

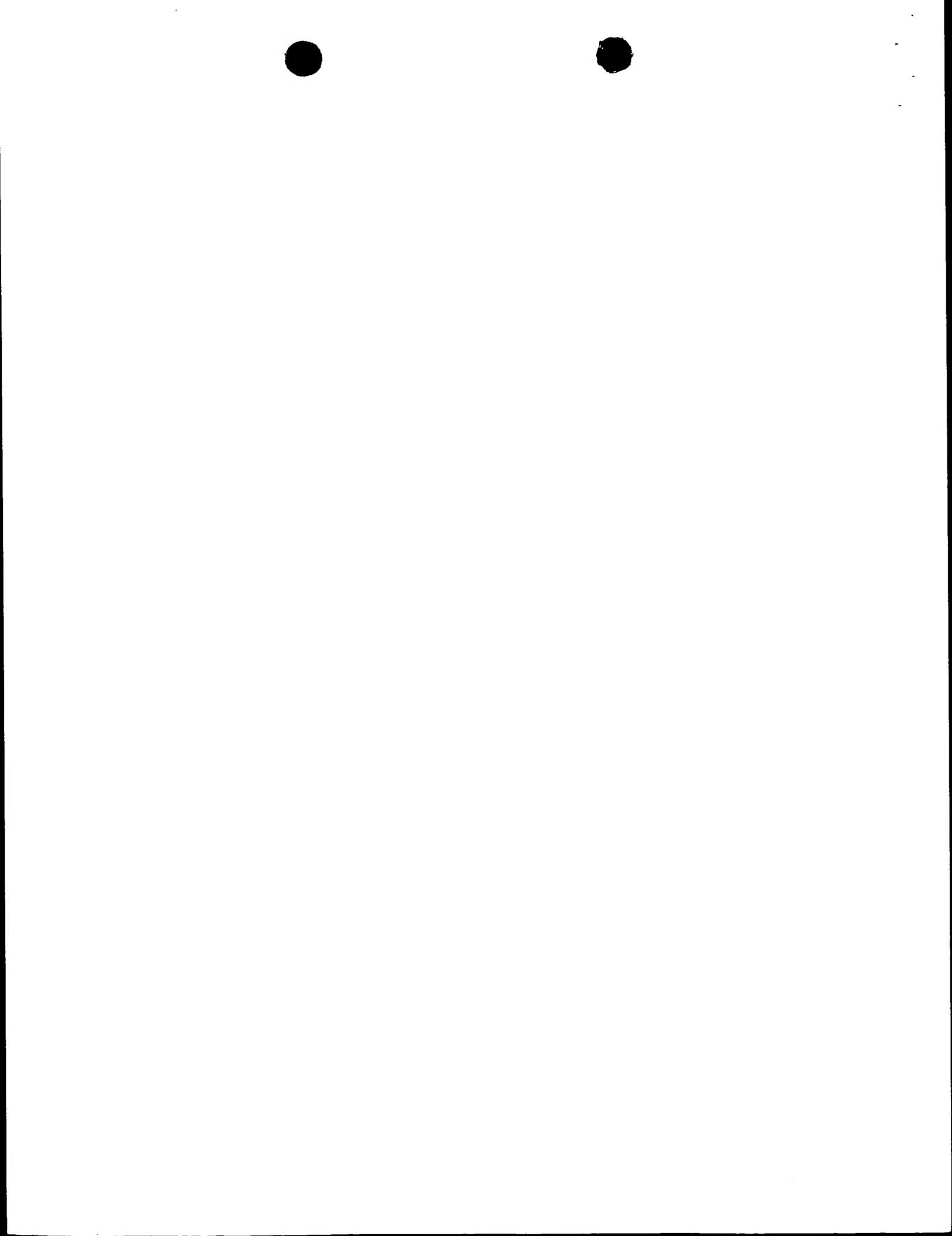
Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
  - die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
  - die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung,                    Seiten:
- Ansprüche,                    Nr.:                    7-10
- Zeichnungen,                    Blatt:



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05879

5.  Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

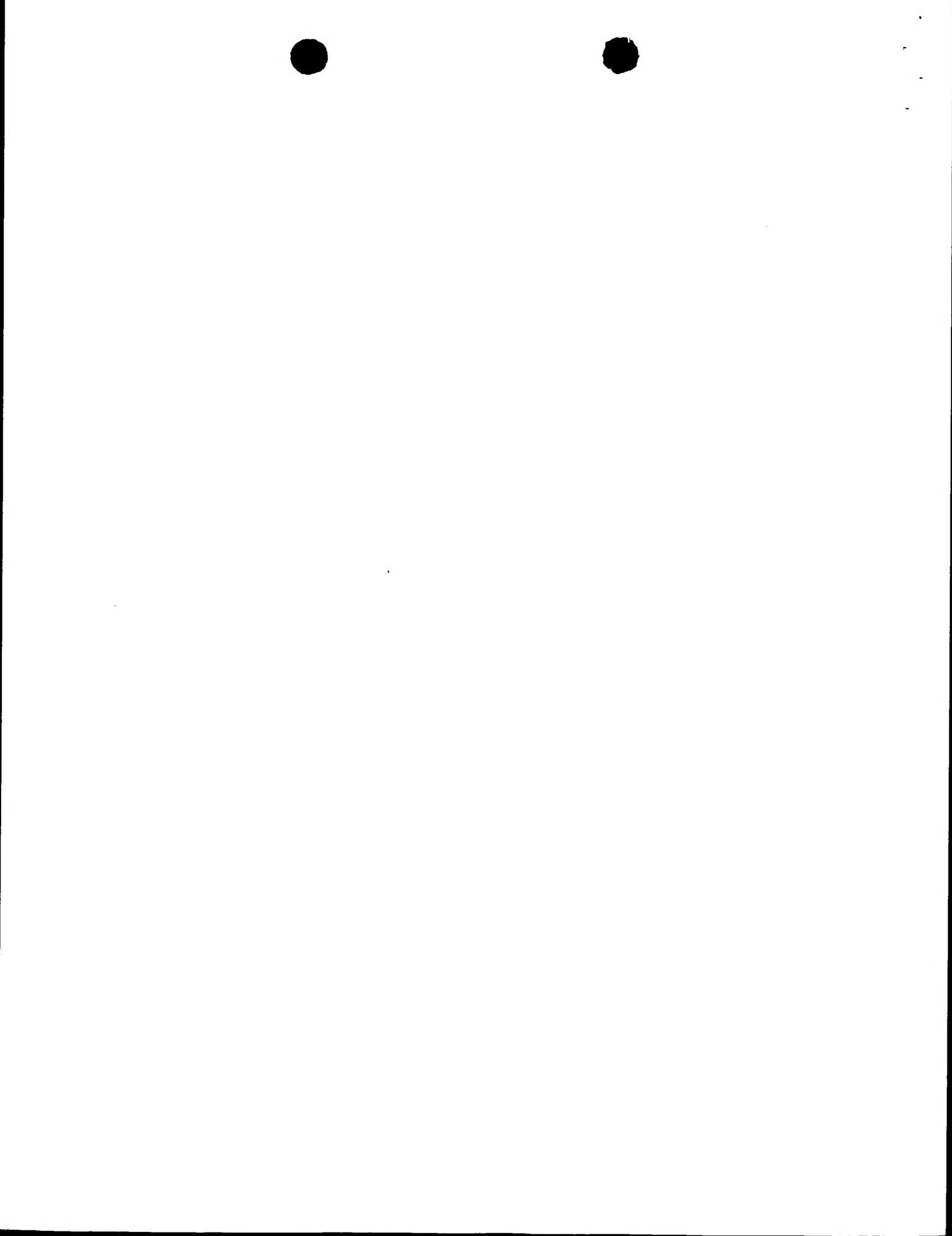
6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-6
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-6
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-6
	Nein: Ansprüche

**2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt**



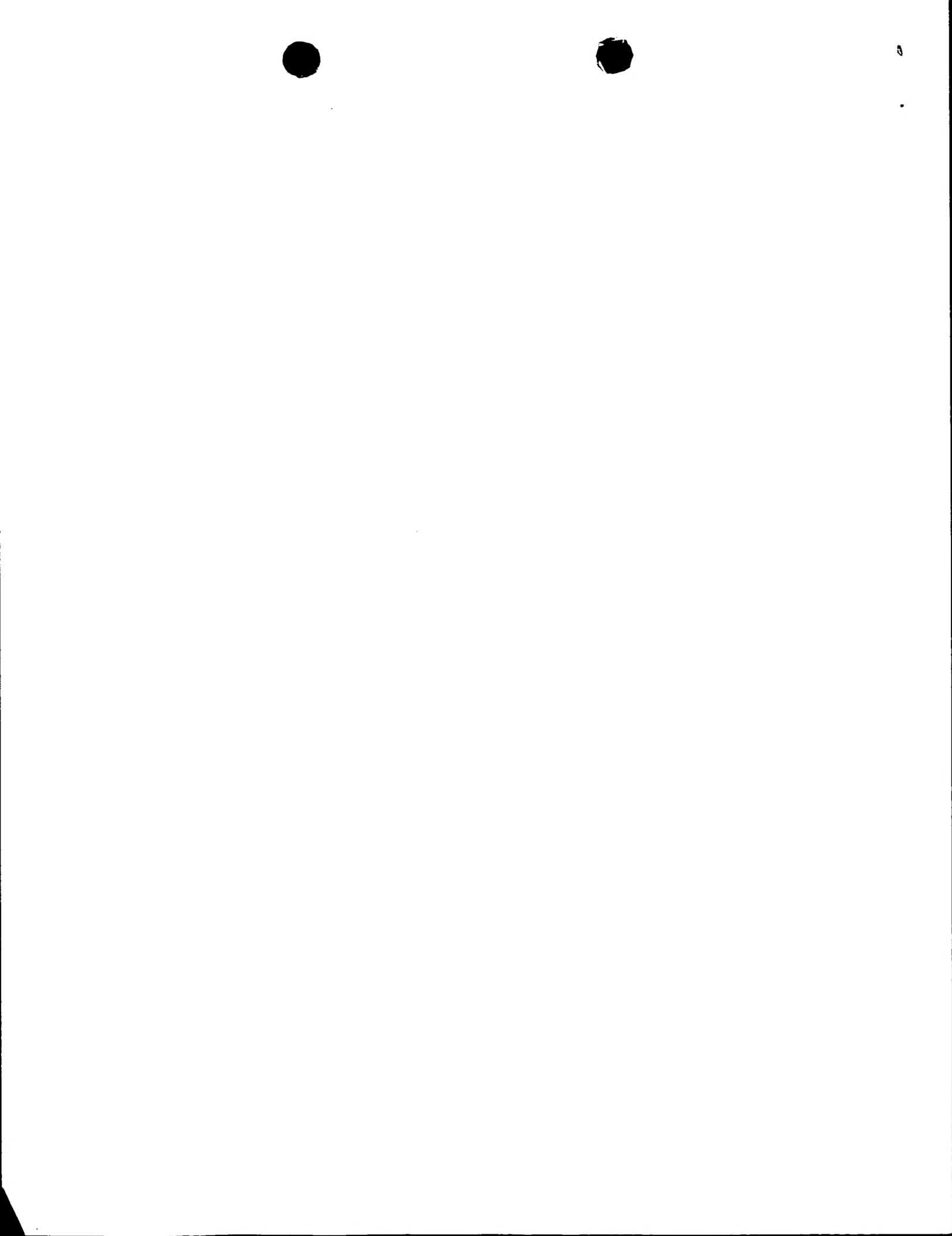
**zu Punkt V:**

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: EP-A-0 638 599 (HOECHST AG) 15. Februar 1995
- D2: DE 198 03 227 A (TICONA GMBH) 29. Juli 1999

Der Gegenstand der gültigen Ansprüche 1 bis 6 ist neu, da keines der Dokumente des Standes der Technik ein Verfahren zur Herstellung von eingefärbten Polyacetal-Formmassen gemäß Anspruch 1 oder ein Verfahren zur Verringerung der Formaldehydemission gemäß Anspruch 5 offenbart.

Als nächstliegender Stand der Technik wird Dokument D2 angesehen. Es betrifft wie die Anmeldung das Problem der Bereitstellung von eingefärbten Polyacetal-Copolymeren mit verminderter Formaldehydemission. Gemäß D2 wird die Verringerung der Formaldehydemission durch die Verwendung eines stickstoffhaltigen Stabilisators und nicht durch die Verwendung von Trifluormethansulfonsäure(derivaten) als Katalysator bewirkt. Mit Trifluormethansulfonsäure hergestellte Polyacetale sind zwar aus D1 bekannt, jedoch ist keinem der beiden Dokumente ein Hinweis darauf zu entnehmen, daß die Verwendung dieses Katalysators bei eingefärbten Polyacetalformmassen zu einer Verminderung der Formaldehydemission führen könnte. Den anmeldungsgemäßen Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 5 dürfte daher das Vorliegen erfinderischer Tätigkeit zuzuerkennen sein.



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

5

Applicant's or agent's file reference 1999/G017	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/05879	International filing date (day/month/year) 26 June 2000 (26.06.00)	Priority date (day/month/year) 06 August 1999 (06.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 59/04,		
Applicant TICONA GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).	
These annexes consist of a total of <u>1</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report	
II <input type="checkbox"/> Priority	
III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability	
IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention	
V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement	
VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited	
VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application	
VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application	

Date of submission of the demand 22 February 2001 (22.02.01)	Date of completion of this report 13 November 2001 (13.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- the international application as originally filed.
- the description, pages 1-11, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-6, filed with the letter of 31 July 2001 (31.07.2001),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- the description, pages \_\_\_\_\_
- the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/05879

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 6	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 6	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 6	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

This report makes reference to the following documents:

D1: EP-A-0 638 599 (HOECHST AG), 15 February 1995

D2: DE-A-198 03 227 (TICONA GMBH), 29 July 1999.

The subject matter of the current Claims 1-6 is novel because none of the prior art documents discloses a method for producing dyed polyacetal moulding compounds as per Claim 1 or a method for reducing formaldehyde emission as per Claim 5.

D2 is considered the closest prior art and, like the application, concerns the problem of providing dyed polyacetal copolymers with reduced formaldehyde emission. According to D2, formaldehyde emission is reduced by using a nitrogenous stabiliser and not by using trifluoromethane sulfonic acid (derivatives) as catalysts. Although polyacetals produced with trifluoromethane sulfonic acid are known from D1, neither D1 nor D2 indicates that the use of this catalyst for producing dyed polyacetal moulding compounds could lead to a reduction in formaldehyde emission. The method according to Claims 1 and 5 of the application could therefore be acknowledged to involve an inventive step.

